



**Julio Cesar Carvalho Venancio**

**Nanopartículas de sílica modificadas com  
alcoxisilanos para uso como nanocarreadores  
de surfactantes em recuperação avançada de  
petróleo**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação  
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Aurora Pérez Gramatges

Coorientadora: Profa. Regina Sandra Veiga Nascimento

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2018



**Julio Cesar Carvalho Venancio**

**Nanopartículas de sílica modificadas com alcoxilanos para uso como nanocarreadores de surfactantes em recuperação avançada de petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Profa. Aurora Pérez Gramatges**

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

**Profa. Regina Sandra Veiga Nascimento**

Coorientadora

UFRJ

**Prof. Márcio Nele de Souza**

UFRJ

**Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima**

UERJ

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de dezembro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

## Julio Cesar Carvalho Venancio

Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2010. Possui experiência profissional em estimulação matricial de poços de petróleo. Atua na funcionalização de nanopartículas de sílica para produção de nanofluidos e nanocarreadores para EOR.

### Ficha Catalográfica

Venancio, Julio Cesar Carvalho

Nanopartículas de sílica modificadas com alcoxilanos para uso como nanocarreadores de surfactantes em recuperação avançada de petróleo / Julio Cesar Carvalho Venancio ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; coorientadora: Regina Sandra Veiga Nascimento. – 2018.

104 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2018.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Nanopartículas de sílica. 3. Nanocarreadores de surfactante. 4. EOR químico. 5. Alcoxilanos. 6. Surfactante aniônico. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Nascimento, Regina Sandra Veiga. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD:540

## Agradecimentos

Este trabalho encerra mais uma etapa da minha caminhada e, portanto, resta somente agradecer àqueles que de um modo ou de outro contribuíram para que fosse possível chegar até este ponto.

Agradeço aos meus pais, Antônio e Lena, que com amor me orientaram para que me tornasse o que sou hoje.

A minha esposa, Mariana, pelo carinho, companheirismo e paciência, aquela que veio a se tornar mãe do nosso pequeno Jonas, menino levado que chegou no meio desta etapa da jornada para dar início a um mundo novo.

As minhas orientadoras, Aurora Pérez e Regina Sandra, não somente pela orientação acadêmica, que fazem com maestria, e pela confiança na realização do trabalho, mas pelas conversas e conselhos que levarei para a vida toda.

A minha irmã, Jaqueline, e a minha sobrinha, Jeniffer, pelo carinho e apoio para que pudesse alcançar mais este objetivo. A minha amiga, Thais Márcia, pelo incentivo dado e por sempre se preocupar com minha família.

Aos amigos de uma vida e aos que fiz ao longo do mestrado, que por meio de troca de ideias, sugestões e incentivos me estimularam a manter o ritmo. Vocês são especiais e me surpreenderam com seus atos em um momento que não esperava. Sintam-se todos homenageados, pois não quero ser injusto ao esquecer de mencionar alguém.

Aos amigos do grupo LASURF por sempre compartilharem suas experiências e por estarem abertos ao diálogo, compartilhamento de ideias e debate sobre áreas de nossas pesquisas.

Aos laboratórios e seus membros que abriram suas portas contribuindo para a realização desse trabalho: ao FLUMAT coordenado pela Professora Regina Sandra, ao M&N coordenado pela Professora Ana Percebom, ao LEEA coordenado pelo Professor Ricardo Aucélio, ao LABSPECTRO coordenado pela Professora Tatiana Saint’Pierre, a Pesquisadora Naira Ruiz da PUC-Rio e ao Professor Tiago Venâncio da Universidade Federal de São Carlos. A todos os professores do Departamento de Química pelos ensinamentos e a aos funcionários pela ajuda recebida.

E, por fim, ao Programa de Pós-graduação de Química da PUC-Rio pelo apoio financeiro durante o mestrado e a Petrobras pelo financiamento do projeto ao qual este estudo faz parte.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Venancio, Julio Cesar Carvalho; Gramatges, Aurora Pérez. **Nanopartículas de sílica modificadas com alcoxilanos para uso como nanocarreadores de surfactantes em recuperação avançada de petróleo**. Rio de Janeiro, 2018. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os métodos de recuperação terciária ou avançada de petróleo (EOR) permitem fatores de recuperação de até 70%. A injeção de surfactantes aniônicos, amplamente empregados em EOR químico, pode se tornar inviável devido às perdas após precipitação, difusão para o interior de poros sem conectividade e especialmente adsorção sobre a superfície da rocha reservatório. Este trabalho almejou modificar a superfície de nanopartículas de sílica com alcoxilanos para que possam ser utilizadas como nanocarreadores de surfactantes aniônicos em EOR químico, diminuindo desta forma as perdas por adsorção. Técnicas de caracterização foram empregadas para confirmar a modificação ocorrida na superfície da sílica, obtendo-se graus de modificação estimados entre 11 e 14%. A inserção de grupos alquila ( $C_8$  e  $C_{16}$ ) na superfície da sílica aumentou significativamente a interação com o surfactante aniônico (dodecil sulfato de sódio, SDS), em comparação com as nanopartículas sem modificação, ampliando em até 11x a quantidade de surfactante retido na superfície das nanopartículas. Os nanomateriais híbridos obtidos possuem maior capacidade de manter adsorvido o tensoativo em soluções aquosas e salinas, bem como liberá-lo quando na interface salmoura/óleo. Ao fim, as nanopartículas de sílica modificadas contendo surfactante adsorvido na sua superfície atuaram sinergicamente na redução da tensão interfacial, sem afetar o desempenho do surfactante após liberação na interface água/óleo. Sendo assim, as nanopartículas modificadas com alcoxilanos obtidas neste trabalho podem atuar como nanocarreadores de surfactantes em fluidos de injeção para EOR químico.

## Palavras Chaves

Nanopartículas de sílica; nanocarreadores de surfactante; EOR químico; alcoxilanos; surfactante aniônico.

## Abstract

Venancio, Julio Cesar Carvalho; Gramatges, Aurora Pérez (Advisor). **Silica nanoparticles modified with alkoxysilanes for use as surfactant nanocarriers for enhanced oil recovery**. Rio de Janeiro, 2018. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The tertiary oil recovery methods or enhanced oil recovery (EOR) allow a recovery factor up to 70%. The injection of anionic surfactants, widely used in chemical EOR, could become unfeasible due to losses after precipitation, diffusion to the interior of non-connected pores and specially adsorption over reservoir rock surface. This work aimed to modify the surface of silica nanoparticles with alkoxysilanes in order to be used as surfactant nanocarriers in chemical EOR, reducing surfactant loss by adsorption. Characterization techniques were employed to confirm the modifications on silica surface, obtaining degrees of modification between 11 and 14%. The attachment of alkyl groups (C<sub>8</sub> and C<sub>16</sub>) on the silica surface raised significantly the interaction with an anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS), in comparison to bare silica nanoparticles, increasing up to 11x the amount of adsorbed surfactant over silica's surface. The hybrid nanomaterials obtained in this work have a high capacity to keep the tensoactive in aqueous solutions and brine, as well as releasing it at the brine/oil interface. Finally, the modified silica nanoparticles containing surfactant adsorbed on their surface showed a synergy in reducing interfacial tension, without affecting the surfactant performance after the release at the water/oil interface. Thus, the nanoparticles modified with alkoxysilanes obtained in this work can act as surfactant nanocarriers in injection fluids for chemical EOR.

## Keywords

Silica nanoparticles; surfactant nanocarriers; chemical EOR; alkoxysilanes; anionic surfactant.

## Sumário

1.	Introdução	17
1.1.	Objetivo	18
1.2.	Objetivos Específicos	19
2.	Revisão Bibliográfica	20
2.1.	Estratégias para Recuperação do Petróleo	20
2.2.	Surfactantes	26
2.2.1.	Surfactantes em EOR Químico	30
2.2.2.	Adsorção de Surfactantes	32
2.3.	Sílica	38
2.3.1.	Estruturas e Propriedades	38
2.3.2.	A Superfície da Sílica	40
3.	Materiais e Métodos	44
3.1.	Reagentes	44
3.2.	Procedimento para Modificação da Superfície da Sílica com Agentes Silanizantes	46
3.3.	Caracterização das Nanopartículas de Sílica	48
3.3.1.	Carbonização com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48
3.3.2.	Análise Termogravimétrica	49
3.3.3.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	50

3.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no Estado Sólido	50
3.3.5. Análise Elementar	51
3.4. Determinação do Diâmetro Hidrodinâmico em Suspensão Aquosa	51
3.5. Ensaio de Adsorção de Surfactantes na Superfície de Sólidos	53
3.5.1. Procedimento Experimental para Adsorção Estática	53
3.5.2. Procedimento Experimental para Adsorção Dinâmica	53
3.5.3. Determinação da Concentração de Surfactantes Adsorvidos	54
3.6. Ensaio de Liberação de Surfactantes da Superfície das Nanopartículas	56
3.6.1. Procedimento Experimental para Liberação	56
3.7. Estabilidade de Emulsões	57
3.7.1. Procedimento Experimental	57
3.7.2. Análise de variância	58
4. Resultados e Discussão	59
4.1. Caracterização das Nanopartículas de Sílica	59
4.1.1. Carbonização com $\text{H}_2\text{SO}_4$	59
4.1.2. Análise Termogravimétrica	60
4.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	62
4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido	64

4.1.5. Análise Elementar	68
4.1.6. Determinação do Diâmetro Hidrodinâmico em Suspensão Aquosa	70
4.2. Adsorção de Surfactantes Sobre a Superfície de Sólidos	73
4.2.1. Ensaio Estáticos de Adsorção	73
4.2.2. Ensaio Dinâmicos de Adsorção	76
4.3. Dessorção dos Surfactantes Retidos Sobre as Superfícies das Nanopartículas	78
4.4. Estabilidade de Emulsões	85
4.4.1. Análise de Dependência de Variáveis Sobre a Estabilidade de Emulsões	88
5. Conclusões	94
6. Referências bibliográficas	97
7. Anexos	101
7.1. Distribuição de Tamanho de Partículas	101
7.2. Ensaio de Miscibilidade	103

## Lista de figuras

Figura 1 – Métodos de recuperação avançada e suas classificações	21
Figura 2 – Forças interfaciais na interface de dois líquidos imiscíveis e um sólido	22
Figura 3 – Molhabilidade de esferas exibindo os raios de curvatura	24
Figura 4 – Curva de dessaturação capilar	25
Figura 5 – Representação da molécula surfactante	27
Figura 6 – Representações e exemplos de surfactantes baseados na sua classificação de acordo com a polaridade da porção polar	28
Figura 7 – Grupos funcionais na superfície da sílica <b>A)</b> silanol isolado ou livre, <b>B)</b> siloxano e <b>C)</b> silanol geminal	40
Figura 8 – Estrutura química do hexadeciltrimetoxisilano (C <sub>16</sub> )	44
Figura 9 – Estrutura química do octiltriétoxissilano (C <sub>8</sub> )	44
Figura 10 – Estrutura química do lauril sulfato de sódio (SDS)	45
Figura 11 – Aparato reacional para modificação superficial das nanopartículas de sílica com alcóxissilanos	47
Figura 12 – Esquema reacional para a modificação superficial das nanopartículas de sílica com <b>A)</b> hexadeciltrimetoxissilano e <b>B)</b> octiltriétoxissilano	48
Figura 13 – Ilustração do sistema utilizado para os ensaios de adsorção dinâmica em meio poroso não consolidado	54
Figura 14 - Fotografias dos resultados do ensaio para identificação de carbono orgânico. <b>A)</b> Nanopartículas de sílica (NPSi) <b>B)</b> Nanopartículas de sílica modificadas com C <sub>8</sub> (NPSi-C <sub>8</sub> ) <b>C)</b> Nanopartículas de sílica modificadas com C <sub>16</sub> (NPSi-C <sub>16</sub> )	60
Figura 15 – Termogramas das nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação	61

Figura 16 – Espectros de absorção no infravermelho das nanopartículas de sílica. <b>A)</b> NPSi <b>B)</b> NPSi-C <sub>8</sub> e <b>C)</b> NPSi-C <sub>16</sub>	63
Figura 17 – Espectro de RMN <sup>29</sup> Si CPMAS para NPSi	65
Figura 18 – Espectro de RMN <sup>29</sup> Si CPMAS para NPSi-C <sub>8</sub>	65
Figura 19 – Espectro de RMN <sup>29</sup> Si CPMAS para NPSi-C <sub>16</sub>	66
Figura 20 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C CPTOSS para NPSi-C <sub>8</sub>	67
Figura 21 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C CPTOSS para NPSi-C <sub>16</sub>	68
Figura 22 – Orientação as moléculas surfactantes sobre a superfície da nanopartícula de sílica modificada com alcoxisilanos	72
Figura 23 – Orientação de moléculas surfactantes sobre a superfície da nanopartícula de sílica sem modificação	73
Figura 24 – Titulação potenciométrica de sobrenadante de amostra de NPSi tratada com SDS	74
Figura 25 – Curva de concentração de SDS obtida nas alíquotas recolhidas na saída do meio poroso não consolidado, das suspensões de nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação a 25°C em meio aquoso	76
Figura 26 – Quantidade normalizada de surfactante (QNS) obtida nas alíquotas recolhidas durante ensaios dinâmicos de adsorção em meio poroso não consolidado de nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação a 25°C em meio aquoso	77
Figura 27 – Curvas de tensão superficial de dispersões aquosas a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS.	79
Figura 28 – Ilustração do processo de adsorção na superfície de suspensões de nanopartículas de sílica sem modificação (NPSi) e modificadas com alcoxisilanos (NPSi-C <sub>n</sub> ) tratadas com SDS	80

Figura 29 – Curvas de tensão superficial de dispersões salinas a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS	81
Figura 30 – Curvas de tensão interfacial salmoura/óleo a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS	83
Figura 31 – Curvas de tensão interfacial salmoura/óleo a 55°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS.	84
Figura 32 – Ilustração do processo de adsorção na interface salmoura/óleo de suspensões de nanopartículas de sílica sem modificação (NPSi) e modificadas com alcóxissilanos (NPSi-C <sub>n</sub> ) tratadas com SDS	85
Figura 33 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões	89
Figura 34 – Curva de nível para delineamento do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica tratadas com SDS em 30 min a 55°C	89
Figura 35 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica modificadas com C <sub>8</sub> tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões	90
Figura 36 – Curva de nível para delineamento do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica modificadas com C <sub>8</sub> tratadas com SDS em 30 min com decano como fase oleosa	91
Figura 37 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica modificadas com C <sub>16</sub> tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões	92
Figura 38 – Curva de nível para delineamento do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica	

modificadas com C<sub>16</sub> tratadas com SDS em 30 min com decano como fase oleosa 92

Figura 39 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e decano na temperatura de 25°C 103

Figura 40 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e decano na temperatura de 55°C 103

Figura 41 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e heptano na temperatura de 55°C 104

## Lista de tabelas

Tabela 1 – Condições experimentais para análise em RMN de núcleos $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$	50
Tabela 2 – Perda de massa observada durante análise termogravimétrica para as nanopartículas com e sem modificação	62
Tabela 3 – Análise elementar de carbono das nanopartículas de sílica e estimativa do grau de recobrimento dos nanomateriais modificados	70
Tabela 4 – Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta das nanopartículas de sílica com e sem modificação, em água deionizada e solução aquosa de SDS	71
Tabela 5 – Concentração de surfactante adsorvido em amostras de nanopartículas de sílica com e sem modificação em solução de SDS em água deionizada e salmoura	75
Tabela 6 – Concentração de surfactante adsorvido em meio poroso após injeção de suspensão de nanopartículas modificadas e sem modificação, tratadas com SDS em meio aquoso a $25^{\circ}\text{C}$	78
Tabela 7 – Volume da fase emulsionada, em mL, após período de monitoramento (30 min) durante ensaios de miscibilidade de salmoura em decano e heptano, a 25 e $55^{\circ}\text{C}$	86
Tabela 8 – Distribuição do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica não modificadas e modificadas com alcóxidos dispersas em água deionizada e em solução $10\text{ mmol L}^{-1}$ de SDS a $25^{\circ}\text{C}$	101

## Lista de abreviatura

ASP – Álcalis Surfactante Polímero

C<sub>16</sub> – Hexadeciltrimetoxisilano

C<sub>8</sub> – Octiltriétoxissilano

CMC – Concentração Micelar Crítica

CNS – Concentração Normalizada de Surfactante

CPC – Cloreto de Cetilpiridínio

CPTOSS – Polarização cruzada em torno do ângulo mágico com supressão total de bandas laterais

CTAB – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

DLS – *Dynamic Light Scattering*

DTAB – Brometo de Lauril Trimetil Amônio

E<sub>D</sub> – Eficiência de Deslocamento

EOR – *Enhanced Oil Recovery* (Recuperação Avançada de Petróleo)

E<sub>R</sub> – Eficiência de recuperação

E<sub>V</sub> – Eficiência de varrido

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico

HLBr – Balanço Hidrofílico-Lipofílico Requerido

LAGESED – Laboratório de Geologia Sedimentar

NP – Nanopartícula

OOIP – Original Oil in Place (Óleo Original Provado)

R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SDS – Lauril Sulfato de Sódio

TGA – Análise Termogravimétrica

TOC – Carbono Orgânico Total

VES – Surfactante Viscoelástico

WAG – *Water Alternating Gas*

## 1. Introdução

A recuperação de petróleo através de métodos primários e secundários corresponde a 20-40% do óleo original provado (OOIP), obrigando as empresas operadoras a adotarem técnicas que permitam incrementar a produção do óleo armazenado em reservatórios ao redor do mundo (GURGEL et al., 2008). Os métodos terciários, também conhecidos como recuperação avançada de petróleo (EOR), permitem que este fator de recuperação ( $E_R$ ) alcance níveis próximos a 70% do OOIP.

Inúmeras técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos, tendo início com os métodos térmicos, por meio da redução da viscosidade, aumento da mobilidade do óleo e, conseqüentemente, aumento do fator de recuperação.

Com o passar dos anos e desenvolvimento da tecnologia, especialmente no desenvolvimento de moléculas surfactantes, os métodos químicos passaram a se destacar, pois além de alterar a mobilidade do fluido presente no reservatório, os métodos químicos permitem que haja interações não apenas a nível macroscópico, mas também a nível molecular, alterando propriedades físico-químicas dos fluidos presentes no reservatório, tal como a tensão interfacial (PAL et al., 2018). Devido à esta interação mais efetiva com os fluidos presentes no reservatório, os métodos químicos de recuperação avançada ganharam notoriedade. A redução da tensão interfacial provocada pelos surfactantes promove uma queda na pressão capilar exercida pelo fluido no interior dos poros, fazendo com que seja possível a remoção do óleo retido e ocorra o aumento do fator de recuperação (GREEN; WILLHITE, 1998). No entanto, moléculas surfactantes possuem em sua estrutura uma parte polar que, a depender da natureza química, podem apresentar cargas positivas, negativas ou até mesmo não apresentar carga (PASHLEY; KARAMAN, 2004). Compostos com cargas positivas ou negativas em contato com as rochas reservatório passam a interagir através de forças eletrostáticas de longo alcance e grande intensidade que fazem com que tais moléculas se adsorvam na interface sólido/líquido e lá permaneçam (ROSEN, 1975).

Para contornar a perda da molécula tensoativa provocada pela sua adsorção é necessário o aumento da concentração do surfactante injetado, o que encarece

a operação, podendo tornar o método inviável economicamente, além de existirem questões ambientais envolvidas no entorno das substâncias utilizadas e nas alterações provocadas no reservatório.

Atentos a isto, pesquisadores de todo o mundo vêm buscando soluções capazes de melhorar o desempenho de métodos químicos envolvendo surfactantes. São diversas as estratégias, que vão desde a varredura para selecionar moléculas surfactantes com melhor desempenho de acordo com as características do reservatório, tais como salinidade, temperatura, pH, tipo e composição de rocha, passando pela síntese de novos compostos com atividade interfacial com supressão das cargas na estrutura, até a formulação de nanofluidos contendo partículas nanométricas combinadas com surfactantes, capazes de inibir a adsorção sobre a superfície da rocha (YOUSSIF et al., 2018).

Algumas das estratégias adotadas envolvem o emprego de nanopartículas de sílica para que estas atuem como estabilizadoras no processo de adsorção, incluindo o uso de reações de modificação superficial da sílica de modo que as nanopartículas apresentem comportamento similar àquele das moléculas de surfactante. Porém, são praticamente inexistentes os estudos dirigidos a avaliar o quesito adsorção destes nanomateriais nas rochas (LI et al., 2018a).

O presente trabalho visa a obtenção de nanopartículas de sílica modificadas superficialmente com alcoxilanos de cadeia longa ( $C_8$  e  $C_{16}$ ), com o intuito de aumentar a hidrofobicidade destas partículas, além de avaliar a viabilidade de aplicação destes materiais como nanocarreadores de surfactantes para EOR químico. A proposta baseia-se na otimização do processo inicial de adsorção das moléculas de surfactante na superfície modificada das nanopartículas, promovendo o transporte em meio aquoso e inibindo o processo de adsorção sobre a superfície da rocha reservatório. Desta forma, espera-se que os nanocarreadores obtidos sejam capazes de alcançar a interface água/óleo e liberar o material contido na sua superfície, sem impactar negativamente na eficiência de deslocamento do fluido químico.

## 1.1. Objetivo

Obtenção de nanocarreadores de surfactantes mediante a modificação da superfície de nanopartículas de sílica com alcoxilanos para posterior interação com surfactante aniônico, inibindo a adsorção das moléculas tensoativas na interface rocha/fluido.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Modificar a superfície das nanopartículas de sílica com alcóxissilanos (grupos octil e hexadecil);
- Caracterizar o material obtido após o procedimento de modificação para avaliar a eficiência na inserção de grupos alquílicos na superfície das nanopartículas de sílica, a dispersabilidade dos nanomateriais em água, e o tamanho médio e a carga das partículas em solução;
- Avaliar o efeito da modificação superficial das nanopartículas na adsorção do surfactante aniônico lauril sulfato de sódio (SDS) sob diferentes salinidades, utilizando água deionizada e água do mar artificial, bem como a atuação destas nanopartículas na redução das perdas por adsorção ocorridas na superfície da rocha através de ensaios em meio poroso não consolidado;
- Observar a dessorção em meio aquoso do surfactante retido nas nanopartículas modificadas com alcóxissilanos, a partir do comportamento da tensão superficial sob diversas condições de salinidade e temperatura;
- Analisar a dessorção na interface água/óleo do surfactante adsorvido nas nanopartículas modificadas com alcóxissilanos, a partir do comportamento da tensão interfacial sob diversas condições de salinidade e temperatura;
- Verificar o comportamento dos nanomateriais obtidos quanto à formação de emulsões (desempenho na recuperação de petróleo), considerando o efeito da salinidade, temperatura e composição da fase orgânica.

## 2. Revisão Bibliográfica

Os tópicos expostos a seguir tratarão de itens relevantes para a compreensão do conteúdo desenvolvido no presente trabalho, revisando de forma crítica materiais disponíveis na literatura sob a forma de livros e artigos científicos.

### 2.1. Estratégias para Recuperação do Petróleo

O petróleo continua sendo o principal componente da matriz energética brasileira assim como da global. Em 2017, 49,1% da matriz brasileira era composta por petróleo e seus derivados. Para atender a esta demanda, operadoras lançam mão de técnicas capazes de incrementar o fator de recuperação de óleo original provado (OOIP) (EPE, 2018).

O fato do óleo e gás estocados em reservatórios de petróleo ao redor do mundo poderem ser transportados para a superfície deve-se basicamente à ação de forças viscosas, capilares e gravitacionais (THOMAS; TRIGGIA, 2004). O processo natural de produção ocorre pela expansão de gases naturalmente dissolvidos, pela presença de uma capa de gás, pela expansão de líquidos, por influxo de água de formação e ação da gravidade.

Para que o óleo escoe naturalmente é necessário que a pressão de fundo de poço seja inferior à pressão do reservatório (CURBELO, 2007). Tais mecanismos são classificados como métodos de recuperação primária e estão associados a baixa eficiência de recuperação do OOIP. Usualmente, estima-se que o fator de recuperação primário em reservatórios petrolíferos não exceda 30% (MEZZOMO, 2001), sendo apontado por alguns autores como inferior a 20% (SOARES, 2012).

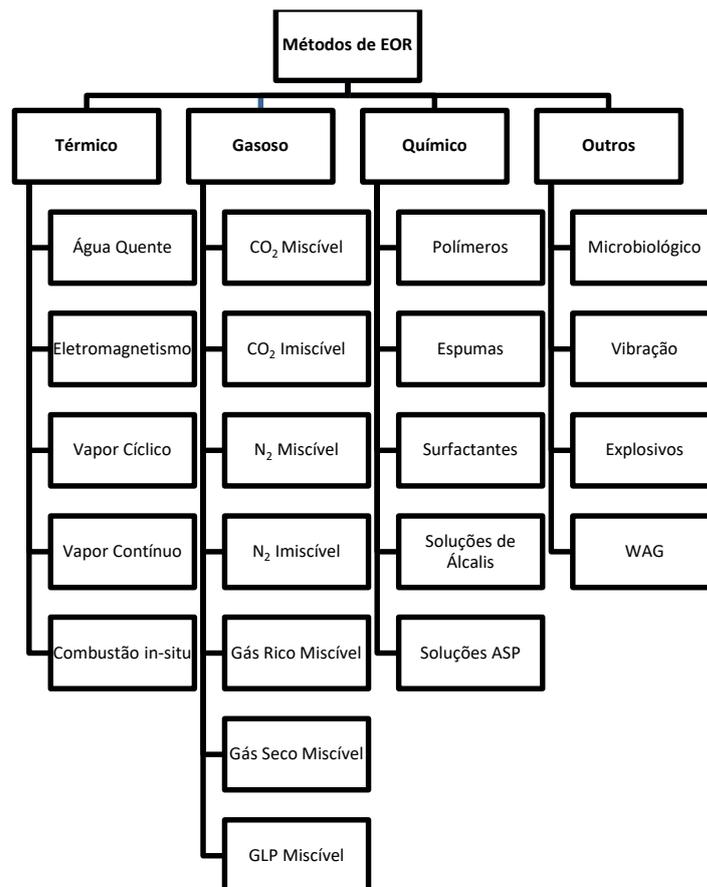
Os reservatórios que apresentam baixa eficiência de recuperação primária e apresentam grande retenção de hidrocarbonetos são submetidos a técnicas que visam uma recuperação adicional. Os métodos de recuperação secundária, baseiam-se no conceito de que a ineficiência na extração do petróleo está associada diretamente à redução da pressão no interior do reservatório, sendo considerados puramente mecânicos (CURBELO, 2007).

Contudo, os métodos de recuperação secundária envolvem a perturbação do reservatório por meio de modificações físicas, como por exemplo injeção de água, gás ou de correntes de vapor, porém tais métodos também apresentam baixo grau de recuperação (GURGEL et al., 2008). Assim, o fator de recuperação esperado garante um aumento adicional que pode variar entre 10 e 30% do OOIP (SOARES, 2012)

Reservatórios petrolíferos são uma vasta e complexa estrutura geológica de rochas, portanto, torna-se extremamente difícil extrair o óleo remanescente ao passo que as reservas de petróleo se reduzem (NAZAR; SHAH; KHOSA, 2011).

Os altos custos requeridos durante o processo de perfuração de um poço, demandam o incremento do fator de recuperação, gerando retorno financeiro para as empresas operadoras. Sendo assim, deu-se origem aos métodos de recuperação terciária, comumente conhecidos como *enhanced oil recovery* (EOR) e traduzido para o português como recuperação avançada de petróleo (Figura 1).

Figura 1 – Métodos de recuperação avançada e suas classificações



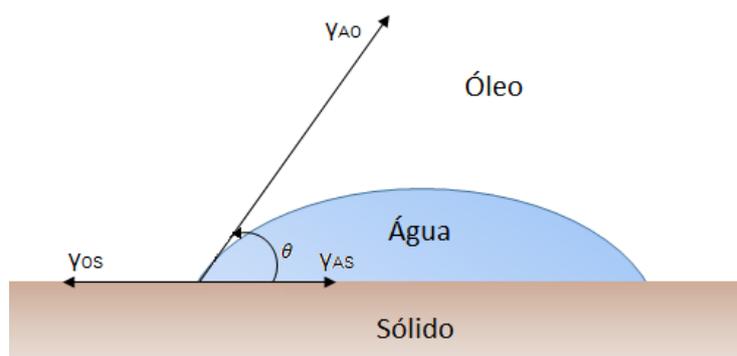
Fonte: Gurgel, 2008

Estes métodos permitem um maior grau de recuperação, aumentando a eficiência produtiva dos poços, chegando a um fator de recuperação próximo a 70% do OOIP (NAZAR; SHAH; KHOSA, 2011). Os métodos terciários podem ser divididos em métodos térmicos, gasosos, químicos e outros que não se enquadram em nenhuma das três categorias anteriores (Figura 1) (CHERAGHIAN; HENDRANINGRAT, 2016; GURGEL et al., 2008). Cabe salientar que, dentre as três principais categorias, os métodos térmicos são os mais utilizados em arenitos, acompanhados pelos métodos químicos. Em rochas carbonáticas o principal método é o gasoso e em segundo lugar os métodos químicos (ALVARADO; MANRIQUE, 2010).

Os métodos químicos compreendem aqueles que estabelecem alguma interação físico-química entre o fluido injetado, os fluidos contidos no reservatório e a rocha (Figura 2) (CURBELO, 2007). Alguns dos métodos químicos poderiam ser facilmente enquadrados também como métodos miscíveis, como é o caso das espumas.

A tensão interfacial é uma propriedade termodinâmica inerente a cada interface e pode ser definida como a energia requerida para que ocorra um aumento da área interfacial (ADAMSON, 1977). Quanto mais próximo da miscibilidade as duas fases estiverem, menor será a tensão interfacial observada, aproximando-se de zero.

Figura 2 – Forças interfaciais na interface de dois líquidos imiscíveis e um sólido



Fonte: O Autor, 2018

Outro aspecto que deve ser considerado, especialmente durante a implantação de métodos químicos para recuperação avançada, é a pressão capilar, fruto da existência de tensões na interface do sistema composto por dois fluidos imiscíveis (GREEN; WILLHITE, 1998). Sendo assim, em um sistema

composto de água (A) e óleo (O), a pressão capilar ( $P_c$ ) pode ser escrita em função da altura do líquido ( $h$ ) que ascende pelo tubo capilar, da força exercida pela gravidade ( $g$ ) e pela diferença de densidade das fases ( $\rho$ ), conforme a Eq. (1).

$$P_c = h(\rho_A - \rho_O)g \quad \text{Eq. (1)}$$

Podendo ser expresso também em função da tensão interfacial ( $\gamma_{AO}$ ), do ângulo de contato ( $\theta$ ) e do raio do capilar ( $r$ ), como descrito pela Eq. (2).

$$P_c = \frac{2\gamma_{AO}\cos\theta}{r} \quad \text{Eq. (2)}$$

Entre os métodos químicos mais aplicados estão a injeção de surfactantes, de polímeros e álcalis ou até mesmo a aplicação combinada destes. O método implementado vai depender das características do óleo e do reservatório. Em reservatórios onde o óleo é mais viscoso e de baixa mobilidade, tende-se a injetar soluções de polímero (SOARES, 2012). O fluido injetado terá a mesma mobilidade do óleo e passará a escoar da mesma maneira que o fluido do reservatório, evitando assim que o fluido de injeção percorra caminhos preferenciais chegando mais rápido aos poços produtores.

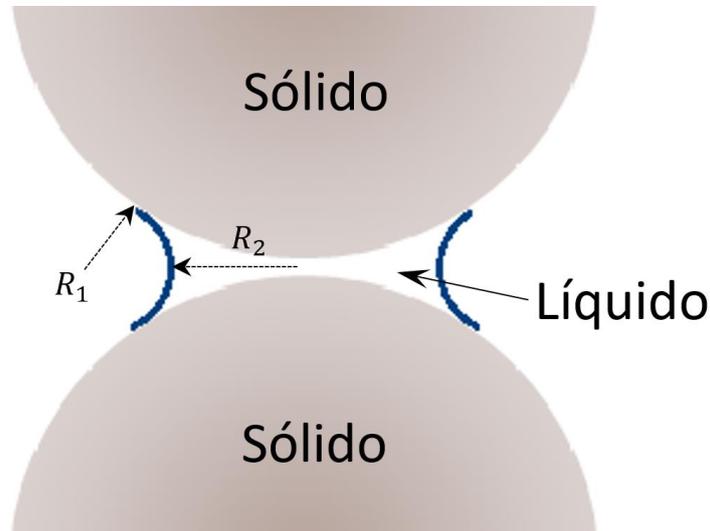
Ao se injetar soluções alcalinas no interior do reservatório o que se espera é que o álcali reaja com ácidos orgânicos presentes na composição do petróleo e forme, no interior da rocha reservatório, substâncias com atividade superficial, capazes de reduzir a tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo (CURBELO, 2007).

O terceiro método químico envolve o preparo de soluções de moléculas de surfactantes que serão injetadas no reservatório com o intuito de alterar a tensão interfacial entre o fluido injetado e o reservatório, haja vista a equação de Laplace que correlaciona a variação de pressão ( $\Delta P$ ), com a tensão interfacial ( $\gamma$ ) e os raios de curvatura ( $R$ ) (Figura 3), matematicamente descrito pela Eq. (3) (GREEN; WILLHITE, 1998).

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. (3)}$$

Assim, moléculas de surfactante reduzem a pressão capilar, favorecendo a remoção do óleo retido nos poros (ROMERO; PEREIRA, 2014).

Figura 3 – Molhabilidade de esferas exibindo os raios de curvatura



Fonte: O Autor, 2018

Uma outra abordagem para avaliar a eficiência de um método de EOR diz respeito ao valor do número capilar ( $N_{ca}$ ), obtido a partir balanço entre as forças viscosas ( $F_v$ ) e capilares ( $F_c$ ) atuantes nos poros do reservatório (GREEN; WILLHITE, 1998).

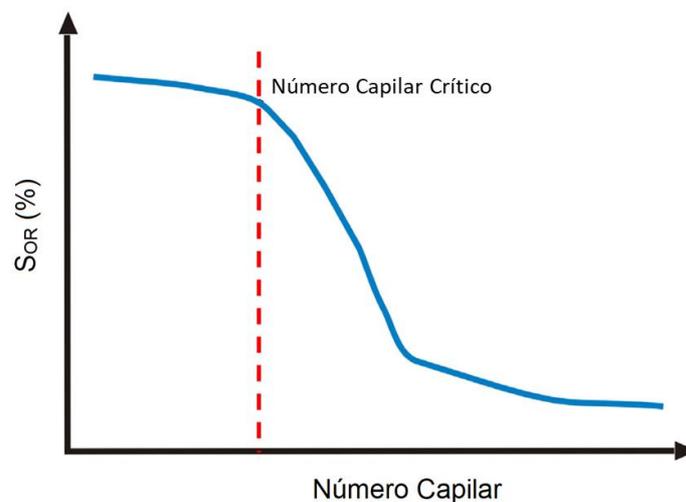
$$N_{ca} = \frac{F_v}{F_c} \quad \text{Eq. (4)}$$

Estas forças atuantes podem ser decompostas e assim o número capilar passar a ser descrito em função da velocidade de injeção do fluido ( $v$ ), a viscosidade do fluido sendo injetado ( $\mu$ ) e a tensão interfacial ( $\gamma$ ), como na Eq. (5) (LI et al., 2018b).

$$N_{ca} = \frac{v \times \mu}{\gamma} \quad \text{Eq. (5)}$$

O número capilar, portanto, estabelece o valor mínimo necessário para que ocorra a redução da saturação de óleo residual ( $S_{OR}$ ), denominado de número capilar crítico (Figura 4).

Figura 4 – Curva de dessaturação capilar



Fonte: Li *et al.*, 2018b

No entanto, métodos químicos que envolvem a redução da tensão interfacial normalmente possuem baixas eficiências de varrido, o fluido de injeção possui viscosidade menor que a do óleo presente no reservatório, porém altas eficiências de deslocamento (CURBELO, 2007).

Tem-se por eficiência de varrido ( $E_V$ ) o percentual da área total do reservatório que foi invadido pelo fluido injetado em um determinado período, e por assim dizer, dependem do esquema de injeção, da permeabilidade da rocha, da razão de mobilidade entre o fluido injetado e o fluido deslocado além do volume injetado. A eficiência de deslocamento ( $E_D$ ) determina o quanto de óleo é removido do interior dos poros da rocha reservatório, e é dependente das tensões interfaciais existentes (fluido, óleo e rocha) e do volume injetado. Portanto, a eficiência de recuperação ( $E_R$ ) é o produto das eficiências de varrido e de deslocamento (Eq. (6)).

$$E_R = E_V \times E_D \quad \text{Eq. (6)}$$

Por mais que os surfactantes sejam capazes de reduzir a tensão interfacial para valores ultrabaixos, tem-se no escalonamento da aplicação de tais materiais o principal impedimento, provocado pela necessidade de altas concentrações devido às inúmeras “perdas” ao longo do reservatório ocasionadas por alguns fatores, mas principalmente pela adsorção das moléculas de surfactantes na superfície das rochas-reservatório (SHARMA *et al.*, 2018). A perda de moléculas

de surfactante é a principal causa da inviabilidade econômica para aplicação do método na maioria dos reservatórios, mesmo apresentando bom desempenho (SHAMSIJAZEYI; VERDUZCO; HIRASAKI, 2014).

O principal desafio do método químico por meio da injeção de surfactantes é justamente minimizar o processo de adsorção (SHAMSIJAZEYI; VERDUZCO; HIRASAKI, 2014). Uma das formas de minimizar a adsorção é o bombeio de materiais que se adsorvam na superfície da rocha, reduzindo a adsorção do surfactante, e sendo conhecidos como agentes de sacrifício.

Devido ao fato de ser extremamente efetivo, porém pouco atrativo financeiramente, é que o EOR químico vem atraindo cada vez mais pesquisas relacionadas com o assunto. Geralmente, os tópicos mais abordados quando o assunto é EOR químico são a aplicação dos surfactantes na estimulação de poços, de modificadores de molhabilidade, microemulsões e agentes geradores de espuma (PAL et al., 2018; SHENG, 2017).

Neste estudo será tratada a utilização de surfactantes para aplicação em métodos químicos para recuperação avançada de petróleo, com o intuito de que as nanopartículas modificadas atuem não como agentes de sacrifício, mas como nanocarreadoras, adsorvendo as moléculas de surfactante sobre suas superfícies e transportando as mesmas no meio aquoso até os pontos de acúmulo de petróleo. Uma vez na interface óleo/água, espera-se que ocorra a liberação das moléculas de surfactante para que elas possam atuar reduzindo a tensão interfacial.

Para tanto, seguimos com a revisão bibliográfica tratando um pouco mais sobre características e propriedades físico-químicas das moléculas de surfactantes.

## 2.2. Surfactantes

O termo surfactante é proveniente da contração do nome dado em inglês *surface active agent*, uma clara referência à atividade destas moléculas em superfícies e interfaces (BELEÑO, 2017). Tem-se conhecimento sobre o uso de substâncias com atividade superficial desde períodos antes de Cristo. Ao longo dos séculos, inúmeros surfactantes naturais foram utilizados. Somente por volta de 1930 que os primeiros surfactantes sintéticos surgiram na Alemanha (CHISTYAKOV, 2001). Surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem um caráter duplo (PASHLEY; KARAMAN, 2004). Em uma extremidade a molécula

apresenta caráter hidrofílico e na outra extremidade caráter hidrofóbico (Figura 5), sendo este o real motivo de tais materiais se adsorverem tão bem em interfaces. A orientação da molécula de surfactante nas interfaces se dará por meio da afinidade entre as partes hidrofílica e hidrofóbica do surfactante e as fases do meio, em que a cadeia hidrofóbica tende a ser composta por uma cadeia hidrocarbônica.

Figura 5 – Representação da molécula surfactante



Fonte: O Autor, 2018

Quando dissolvidas em meio aquoso, as moléculas de surfactante tendem a se adsorver na interface solução/ar para reduzir a tensão interfacial da água (CHERAGHIAN; HENDRANINGRAT, 2016; PASHLEY; KARAMAN, 2004). A energia requerida para que as moléculas de surfactante fiquem no seio da solução por vezes é menor que a requerida para que se adsorvam na interface. Porém, as moléculas de água em contato com o ar se encontram em situação ainda mais desfavorável, sendo o fator desencadeador da substituição de moléculas de água por moléculas de surfactante na interface.

Além da capacidade de se adsorver em interfaces, as moléculas de surfactante possuem a capacidade de se auto organizar quando em solução aquosa, formando estruturas que reduzem a exposição ao meio aquoso da parte hidrofóbica das moléculas de surfactantes (PASHLEY; KARAMAN, 2004).

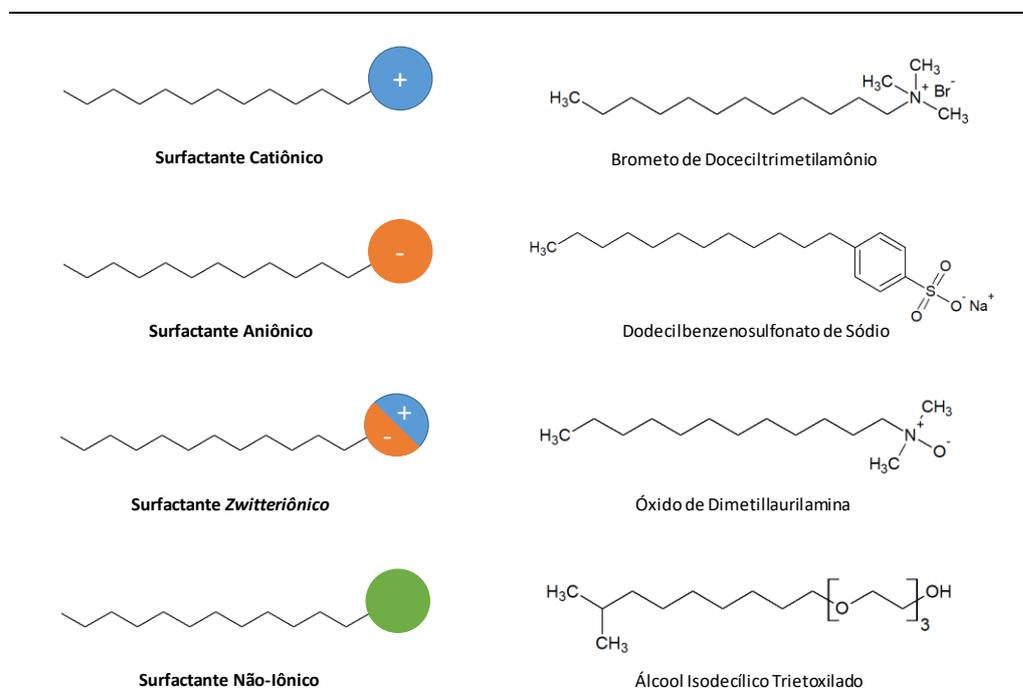
O que se nota é a existência de uma faixa transitória nas propriedades das soluções, que corresponde à iniciação das estruturas auto-organizadas que são chamadas de micelas, que são estruturas termodinamicamente estáveis (BELEÑO, 2017). A condição em que ocorre a formação das micelas é dependente das características da molécula de surfactante sendo chamado de concentração micelar crítica (CMC).

Os surfactantes podem ser classificados de várias maneiras, porém a mais usual é a que se baseia na natureza da parte hidrofílica constituinte da molécula de surfactante. Sendo assim, os surfactantes podem ser: aniônicos, catiônicos, anfóteros (*zwitteriônicos*) e não-iônicos (Figura 6) (PLETNEV, 2001). Os surfactantes aniônicos são aqueles que apresentam carga negativa quando em solução. Os grupos hidrofílicos mais comumente utilizados são os sulfatos,

sulfonatos e fosfatos, enquanto que as cadeias hidrofóbicas mais comumente utilizadas são as provenientes de alquilbenzenos, parafinas lineares, olefinas lineares ou ramificadas, álcoois de cadeia longa e seus derivados etoxilados além de ácidos graxos e seus derivados. O surfactante utilizado neste trabalho, lauril sulfato de sódio (SDS), faz parte do grupo de surfactantes aniônicos.

Industrialmente os surfactantes aniônicos possuem aplicações em diversos setores. No entanto, dentro da indústria de petróleo e gás, estes surfactantes são utilizados desde a produção até o refino (AL-SABAGH et al., 2018; NEGIN; ALI; XIE, 2017; NELSON, 1982). Tais surfactantes são amplamente utilizados como inibidores de corrosão e agentes antiestáticos em combustíveis, como detergentes em óleos e graxas, como emulsificantes em emulsões asfálticas. Na composição da lama de perfuração exercem papel importante como redutor de viscosidade, lubrificante, emulsificante e agente espumante. O cimento bombeado para revestir os poços de petróleo também conta em sua composição com surfactantes aniônicos, no preparo do poço permitindo maior adesão da pasta, como retardante do tempo de pega do cimento, como modificador de viscosidade e preventor de emulsão. Atualmente, são largamente utilizados em métodos químicos de recuperação avançada.

Figura 6 – Representações e exemplos de surfactantes baseados na sua classificação de acordo com a polaridade da porção polar



Fonte: O Autor, 2018

Para que um surfactante seja classificado como catiônico é necessário que este apresente carga positiva quando em solução (PLETNEV, 2001). Baseando-se na estrutura química dos surfactantes catiônicos, é possível dividi-los em alquil aminas, aminas etoxiladas, alquil imidazolinas e quaternários de amônio. Por apresentarem capacidades germicidas, hidrofobizantes e antiestáticas, os surfactantes catiônicos são amplamente empregados como bactericidas, fungicidas, herbicidas, amaciantes, condicionares de cabelo e inibidores de corrosão, sendo estas apenas algumas das aplicações.

As principais aplicações na indústria do petróleo para os surfactantes catiônicos estão na formulação de combustíveis como aditivos preventores de depósito de resíduos, como inibidores de corrosão e como agentes de controle de perda de fluido em pastas de cimento, agente espumante em estimulação de poços, desemulsificante no processamento do óleo além de estudos na aplicação em EOR (NEGIN; ALI; XIE, 2017; NELSON, 1982; SON et al., 2015).

Existem ainda os surfactantes anfotéricos e *zwitteriônicos*. Tem-se que um surfactante é anfotérico quando em sua parte hidrofílica existe uma estrutura capaz de transportar carga positiva ou negativa (PLETNEV, 2001). O termo anfotérico pode ser empregado mais corretamente quando a natureza da carga é intimamente dependente do pH da solução. Porém, quando o surfactante possui em sua estrutura grupos ácido e bases fortes que independem do pH da solução, tais compostos passam a ser denominados *zwitteriônicos*. Deste modo, estes surfactantes podem ser classificados como N-alquil/acil aminoácidos e as betaínas.

Os surfactantes *zwitteriônicos* possuem ainda pequeno espaço na indústria do petróleo, porém podem ser encontrados em formulações que exijam o caráter anfotérico que lhes é característico, tais como em formulações ácidas utilizadas na estimulação matricial ou fraturamento hidráulico e como agentes espumantes (CURBELO, 2007; NEGIN; ALI; XIE, 2017; NELSON, 1982).

Por fim, não menos importante, está a categoria dos surfactantes não-iônicos. Tais surfactantes possuem em sua porção liofílica, em particular hidrofílica, grupos que não se dissociam em íons, portanto não possuem carga na faixa de pH que compreende sua aplicação, haja visto que em pHs fora da faixa de aplicação estes compostos podem ser ionizados. São considerados não iônicos os surfactantes derivados de óxidos de amina terciária, álcoois, éteres e ésteres (PLETNEV, 2001).

Dentre os surfactantes não-iônicos nota-se uma grande aplicação no preparo de fluidos de perfuração, seja como emulsificante seja como agente

espumante (NEGIN; ALI; XIE, 2017; NELSON, 1982). Na cimentação de poços, estes são empregados no fluido espaçador auxiliando na preparação da parede do poço para aumento da adesão do cimento ou na formulação da pasta como agente antiespumante. Em fluidos de estimulação os não-iônicos são empregados como espumantes, removedores de particulados, inibidores de corrosão além de inibidores de incrustações.

### **2.2.1. Surfactantes em EOR Químico**

A grande barreira na recuperação de petróleo é o incremento da produção de um determinado reservatório de modo economicamente viável. Por este motivo que os métodos de recuperação avançada foram desenvolvidos.

Historicamente os surfactantes aniônicos e não-iônicos têm sido utilizados amplamente em EOR, havendo preferência na utilização dos surfactantes aniônicos por suas propriedades, estabilidade térmica, relativamente baixa adsorção na rocha reservatório e menor custo de produção (GREEN; WILLHITE, 1998).

Quando o óleo presente no reservatório é muito viscoso ele pode ser recuperado a partir do aquecimento com vapor. No entanto, muitas vezes este óleo encontra-se retido nos poros da rocha reservatório pelas forças capilares que dificultam a retirada (NELSON, 1982). Uma das maneiras de remover o óleo retido é por meio da redução da tensão interfacial.

Notavelmente, as propriedades superficiais são relevantes na extração de petróleo. Neste sentido, a utilização de métodos químicos é descrita como de alta aplicabilidade quando técnicas secundárias de recuperação falham em incrementar a produtividade de um campo petrolífero (GURGEL et al., 2008).

Recentemente, com as descobertas advindas dos reservatórios encontrados na camada Pré-sal brasileira, composta basicamente de rochas carbonáticas, mas não limitado somente ao carbonato brasileiro, haja visto que 50% da produção mundial advém de reservatórios carbonáticos, é que se tem dado maior ênfase ao EOR químico em carbonatos (PAL et al., 2018). O desafio neste caso está na elevada heterogeneidade das rochas carbonáticas.

Além de questões comerciais e econômicas, que regem a gestão dos reservatórios, tem-se a necessidade de extensiva busca por soluções que permitam a viabilidade econômica da produção de petróleo (SCHWUGER; STICKDORN; SCHOMAECKER, 1995).

Os métodos de EOR químico permitem uma ampla diversificação das técnicas (KIANI et al., 2011). Não seria diferente com os métodos que envolvem surfactantes. Duas técnicas se destacam nesse cenário, o método combinado surfactante-polímero e o surfactante-polímero-álcali. Mesmo assim, outras técnicas vêm sendo estudadas, tais como: estimulação química, agentes modificadores de molhabilidade, microemulsão e agentes geradores de espuma (PAL et al., 2018).

As primeiras aplicações de surfactantes como auxiliadores no processo de recuperação de petróleo datam do início do século XX, seja pela injeção direta do tensoativo ou por meio da adição de álcalis e posterior saponificação (PAL et al., 2018).

Especial enfoque deve ser dado à formação de emulsões de modo que se obtenha tensões interfaciais ultrabaixas (NAZAR; SHAH; KHOSA, 2011). Sendo assim, estuda-se nestes casos o comportamento do sistema surfactante-salmoura-óleo. De modo prático, a tensão interfacial é um fator chave na predição da performance do surfactante na recuperação do óleo (PUJARI et al., 2014).

O controle sobre o surfactante injetado deve ser acurado para garantir que operacionalmente o tratamento de recuperação avançada será bem-sucedido. Do mesmo modo, a redução da tensão interfacial não assegura a formação de uma mistura miscível (LU; WEERASOORIYA; POPE, 2014). O controle do surfactante injetado recai sobre o fato de haver retenção de parte destas moléculas bombeadas para o reservatório. Os mecanismos podem ser os mais diversos, destacando-se a precipitação após interação com íons presentes na água de formação, difusão para o interior de poros sem conectividade e, principalmente, adsorção do surfactante na interface sólido/líquido (ROMERO-ZERÓN; KITTISRISAWAI, 2015).

A adsorção sobre a superfície da rocha reservatório ou até mesmo os demais fenômenos que ocorrem no reservatório ocasionam alterações na disponibilidade da molécula tensoativa e por consequência alteram a capacidade de deslocar o óleo retido (PAL et al., 2018).

Inúmeros são os fatores apontados como importantes no processo de adsorção do surfactante na interface sólido/líquido. Saturação de óleo, composição da rocha, temperatura e especialmente a composição da água de formação são os principais. No entanto, de modo prático, operacionalmente apenas a estrutura do surfactante utilizado é um parâmetro mutável, todos os demais são inerentes ao reservatório e de difícil intervenção (PAL et al., 2018).

Cabe, portanto, analisar o fenômeno de adsorção do surfactante sob a ótica operacional, buscando alternativas que permitam o transporte das moléculas ao longo do reservatório até o ponto onde o líquido injetado entra em contato com o óleo retido. Tal interação resultará na redução da tensão interfacial do sistema surfactante-salmoura-óleo, reduzindo a força capilar que mantém o petróleo retido nos poros da rocha, conseqüentemente permitirá um incremento no fator de recuperação.

### 2.2.2. Adsorção de Surfactantes

Entende-se por adsorção o processo de acumulação de uma substância sobre uma interface, seja esta interface gás-líquido, gás-sólido, líquido-líquido ou líquido-sólido (DĄBROWSKI, 2001). Tem-se que o material adsorvido na interface recebe o nome de adsorvato enquanto que o material onde o processo de adsorção ocorre recebe o nome de adsorvente (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). A concentração superficial em excesso da substância adsorvida, ou excesso superficial ( $\Gamma$ ), relaciona a quantidade de adsorvato por unidade de área da interface. A variação deste parâmetro em função da pressão ou concentração, a uma temperatura constante, é chamado de isoterma de adsorção (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). As isotermas de adsorção correlacionam a quantidade do material adsorvido e a pressão ou concentração deste mesmo material no seio da fase em temperatura constante ao ser alcançado o equilíbrio (DĄBROWSKI, 2001).

O processo de adsorção pode se dar por meio de interações físicas, proveniente de forças intermoleculares. Tem-se que tal processo é denominado de fisissorção e atinge o equilíbrio rapidamente, sendo na maioria das vezes reversível. O adsorvato ainda possui liberdade para se difundir e girar sobre a superfície do adsorvente. Quando a adsorção é o produto resultante de uma reação química entre o material adsorvente e o adsorvato, tem-se que ocorreu o processo de quimissorção. A quimissorção difere da fisissorção pela observação de maiores energias requeridas para que a adsorção ocorra, 5 a 10x em escala de magnitude, além das moléculas de adsorvente não se difundirem, pois estão imobilizadas em sítios específicos (ADAMSON, 1977; BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

A construção de uma isoterma é a primeira fonte de informação sobre o processo de adsorção. O excesso superficial pode ser calculado a partir da equação de Gibbs, conforme Eq. (7), apropriada para descrever a interface líquido-líquido.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln C} \right)_T \quad \text{Eq. (7)}$$

Nota-se que o excesso superficial é dependente da variação de tensão superficial em função do logaritmo da concentração da molécula adsorvida (DĄBROWSKI, 2001).

A consideração inicial de Gibbs para o tratamento do fenômeno que ocorre na interface é a de que a real interface pode ser, de modo simplificado, reduzida a um plano geométrico chamado de plano de Gibbs. Este plano divide a vizinhança compostas pelo seio das duas fases de um sistema de referência hipotético, onde todas as propriedades extensivas do sistema são referenciadas a partir deste sistema hipotético (DĄBROWSKI, 2001).

Surfactantes de diferentes naturezas e estrutura são capazes de modificar as propriedades da interface devido à adsorção. Enquanto alguns surfactantes possuem atividade superficial elevada, reduzindo a tensão interfacial ao se adsorver quando em concentrações muito baixas, outros surfactantes apresentam a capacidade de reduzir a tensão interfacial a valores ultra baixos (MILLER; MAKIEVSKI; FAINERMAN, 2001).

O mecanismo de adsorção apresenta ampla utilidade e entender o processo de adsorção do surfactante na interface é de grande serventia, pois permite melhorar o seu desempenho. Deve-se, portanto, atentar ao fato de que inúmeros fatores podem contribuir para o processo de adsorção/dessorção, tais como: atração eletrostática, ligações covalentes, pontes de hidrogênio, interações não-polares, interações entre as espécies adsorvidas e interações entre surfactante e espécies dissolvidas.

A termodinâmica do processo de adsorção pode ser descrita a partir do princípio de que a migração do adsorvato para a interface ocorre espontaneamente, pois em termos de energia livre, a energia requerida para tal molécula permanecer no seio da fase é superior à energia livre na interface, como representado pela Eq. (8). Assim, tem-se que  $\Delta G^{\circ}_{Ads}$  é negativo e a concentração de equilíbrio da interface pode ser calculada conforme descrito a seguir:

$$C_i = C_b \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{Ads}}{RT} \quad \text{Eq. (8)}$$

Para tanto,  $C_b$  é a concentração no seio da fase e  $C_i$  é a concentração na interface,  $T$  é a temperatura e  $R$  a constante dos gases. Multiplicando o lado direito

da equação pela espessura da interface ( $\tau$ ), tem-se o valor de  $\Gamma$ , como exposto na Eq. (9).

$$\Gamma = \tau C_b \exp \frac{-\Delta G^0_{Ads}}{RT} \quad \text{Eq. (9)}$$

Logo, tais interações que influenciam no processo de adsorção podem ser enquadrados como influenciadores da energia livre do processo de adsorção (SOMASUNDARAN; HUANG, 2000).

O fator eletrostático tem influência no processo de adsorção, pois envolve dois mecanismos similares. O primeiro consiste na substituição de contra-íons adsorvidos na interface por surfactantes de carga semelhantes, enquanto que o segundo mecanismo envolve a adsorção de surfactantes com cargas opostas à da superfície em sítios desocupados pelos contra-íons (MAIA, 2013).

A adsorção de surfactantes também pode ocorrer por meio das interações por ligação hidrogênio, onde adsorvente e adsorvato interagem por meio de átomos de hidrogênio e oxigênio presentes em suas estruturas.

Um outro mecanismo possível de ocorrer é através da polarização de elétrons  $\pi$ , como é o caso de compostos contendo anéis aromáticos com uma elevada carga negativa, que se fisissorve sobre a superfície de um adsorvente carregado positivamente. A forte atração do núcleo do adsorvente pelos sítios positivos do substrato permite que a adsorção ocorra (ROSEN, 1975).

O processo de adsorção por forças hidrofóbicas ocorre quando a combinação entre a atração mútua dos grupos hidrofóbicos das moléculas de surfactante e a tendência delas de escapar do meio aquoso se torna expressiva ao ponto de permitir que estas moléculas se adsorvam sobre o adsorvente por meio da agregação de suas cadeias hidrofóbicas.

Outros mecanismos envolvem forças de atração intermoleculares de menor intensidade, tais como as forças dispersivas de London – van der Waals. O aumento da massa molecular do adsorvente tem influência direta sobre o mecanismo. No entanto, este mecanismo pode ser considerado como suplementar aos demais.

### **2.2.2.1. Estratégias para Minimizar a Adsorção de Surfactantes na Superfície das Rochas do Reservatório**

Um dos maiores problemas apontados durante a aplicação de técnicas de EOR químico tem sido a perda de parte do surfactante injetado devido ao processo de adsorção.

Na literatura estão disponibilizados inúmeros estudos que tratam de tal dificuldade e propõem soluções alternativas para que os métodos químicos apresentem melhores desempenhos, não apenas na recuperação do óleo retido no interior dos poros, mas também permita melhor relação custo-benefício.

Antes mesmo da injeção do surfactante, é necessário um estudo detalhado das interações do fluido a ser injetado com o óleo que compõe o reservatório. Inúmeros são os possíveis danos gerados devido à escolha indevida do método de recuperação avançada. Para a injeção de surfactantes os danos mais recorrentes são: alteração da molhabilidade e bloqueio por emulsão do tipo água em óleo que possui alta viscosidade e pode bloquear os poros; precipitação do surfactante, que também pode provocar o entupimento dos poros; e adsorção excessiva, provocando a retenção dos surfactantes, reduzindo a permeabilidade e porosidade do reservatório, além de disponibilizar menos surfactante na interface óleo-água (YUAN; WOOD, 2018).

Em estudo publicado em 2014, pesquisadores analisaram a redução da adsorção de surfactantes aniônicos sobre rochas carbonáticas e areníticas por meio da adição de um polímero além de averiguar o efeito exercido pelos parâmetros básicos das condições de reservatório como salinidade e temperatura (SHAMSIJAZEYI; VERDUZCO; HIRASAKI, 2014). Ao fim, concluiu-se que o polímero adicionado é capaz de reduzir a adsorção do surfactante aniônico em ambas as rochas além de verificar que o aumento da salinidade propicia maior adsorção do surfactante estudado. Já a temperatura não possui efeito expressivo, pois nas temperaturas testadas o polímero foi capaz de prevenir a adsorção do mesmo modo.

Em artigo mais recente de revisão sobre a aplicação de polímeros na prevenção da adsorção de surfactantes, os autores foram claros ao evidenciar que sob o ponto de vista teórico é inegável que os polímeros apresentam capacidade de minimizar o processo de perda, agregando além disso propriedades reológicas desejáveis. No entanto, ressalta-se que é necessário que a tecnologia se desenvolva ao ponto onde tal aplicação torne-se economicamente viável (RAFFA; BROEKHUIS; PICCHIONI, 2016).

Outro artigo de revisão sobre a aplicação de métodos químicos de recuperação avançada de petróleo aponta a combinação do método químico ao método gasoso, com a formação de espumas para aumentar o fator de recuperação. Porém, é necessário destacar a necessidade de se realizar escolha minuciosa do surfactante utilizado em concentração suficiente para que haja propagação da espuma impactada pelo processo de adsorção na superfície do reservatório (GURGEL et al., 2008).

Em revisão recente são revisitados aspectos desejáveis para EOR químicos em rochas carbonáticas. Portanto, são discutidos aspectos como: alteração da molhabilidade, redução da tensão interfacial e molhabilidade. Fica indicado que a principal desvantagem do bombeio de polímeros associados aos surfactantes é a baixa injetividade, dissolução incompleta do polímero e falhas durante o bombeio, enquanto que a injeção de álcalis contribui para a corrosão, a formação de emulsões persistentes e estáveis entre a solução injetada e o óleo além da formação de incrustações (PAL et al., 2018).

Levantamento realizado apontou que considerável parcela dos estudos realizados se destina à aplicação de surfactantes para EOR em rochas areníticas, onde visavam alterar a molhabilidade da rocha, tornando-a hidrofílica por meio da adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que promove a dissociação de ácidos naftênicos presentes no óleo cru com o aumento do pH (SHENG, 2015).

Como forma de contornar problemas associados à adsorção, grupos de pesquisa vem trabalhando também no desenvolvimento de novos surfactantes, capazes de promover a redução de tensão interfacial a valores ultrabaixos.

Estudo realizado com saponinas extraídas de planta típica do oriente-médio (*Zyziphus Spina Christi*) apontou que o aumento da concentração aumenta proporcionalmente a taxa de adsorção, promovida pelo gradiente de concentração do surfactante não-iônico entre o seio da fase líquida e a interface com a rocha carbonática. Por se tratar de um produto oriundo de plantas nativas do oriente médio, a aplicabilidade limita-se a utilizações regionais e até disponibilidade em larga escala, inviabilizando utilização em demais locais e reservatórios (ZENDEHBOUDI et al., 2013).

Acredita-se que sulfatos de álcoois alquílicos propoxilados sejam bons candidatos para EOR químico por promover redução da tensão interfacial mesmo quando em baixas concentrações, sem requerer a adição de álcalis, e por serem tolerantes a altas salinidades. Testes de adsorção destes compostos apontaram que eles adsorvem de modo similar ou menor que outros surfactantes aniônicos, com fatores de recuperação que variam na faixa de 35 a 50% (WU et al., 2010).

Alternativos aos surfactantes convencionais, os surfactantes viscoelásticos (VES) têm sido estudados, promovendo testes de adsorção em rochas areníticas. A elevada adsorção do VES em argilas aponta que reservatórios com alto teor de argilas não são os mais indicados para sua aplicação, enquanto que em quartzo a adsorção foi relativamente baixa ao comparar resultados de adsorção de outros surfactantes disponíveis na literatura (LI et al., 2016).

Com o aumento do interesse em se aplicar conceitos da nanotecnologia na indústria de petróleo, mais especificamente em engenharia de reservatório, inúmeros são os estudos envolvendo nanopartículas com o intuito de ampliar a capacidade produtiva do reservatório. Em pesquisa realizada para avaliar a influência da adição de nanopartículas de sílica, demonstrou-se que as nanopartículas promovem uma maior redução da tensão interfacial quando na presença do surfactante além de minimizar a adsorção. Os ensaios de recuperação de óleo demonstraram que as nanopartículas de sílica acentuaram o efeito obtido apenas com surfactante (ZENDEHBOUDI et al., 2013).

Em estudo similar foram comparadas nanopartículas de sílica comerciais não modificadas e ligeiramente hidrofobizadas, sendo que as primeiras mostraram-se menos efetivas na redução da adsorção sobre amostras carbonáticas, justificado pela maior quantidade de hidroxilas na sílica sem modificação que promove maior atração eletrostática entre as nanopartículas e a superfície da rocha (ZARGARTALEBI; KHARRAT; BARATI, 2015).

A utilização de nanopartículas de sílica para obter melhores resultados em EOR químico foi avaliada através da interação das mesmas com três surfactantes diferentes: o aniônico SDS, o catiônico brometo de lauril trimetil amônio (DTAB) e o não-iônico composto por cadeia alquílica com 12 átomos de carbono e 10 grupos etoxilas, todos em solução aquosa. Por meio da técnica de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo foi observado que as micelas e as nanopartículas não interagem diretamente quando possuem a mesma carga, porém interagem intensamente quando possuem cargas opostas, levando à agregação das partículas. No caso do surfactante não-iônico, descobriu-se que as moléculas de surfactante tendem a se adsorver na superfície da nanopartícula. Estes resultados ainda são complementados pelo fato de a alteração da natureza do surfactante alterar o tipo e a intensidade da interação com a nanopartícula (KUMAR; ASWAL, 2011).

Dentre as alternativas avaliadas por pesquisadores existem ainda aquelas que envolvem a modificação estrutural das nanopartículas de sílica para que estas

passem a apresentar em suas superfícies enxertos com características surfactantes, dando origem ao que está sendo chamado de nanofluidos.

Em recente estudo, foi avaliada a eficiência do nanofluido obtido a partir da reação de nanopartículas de sílica com o ácido hexanodióico por meio de uma reação de condensação. Como resultado, chegou-se a nanopartículas que podem ser rapidamente dispersas em água na ausência de surfactantes, e que apresentam um bom desempenho na recuperação de óleo e na inversão de molhabilidade, além de exibir performance similar à de nanofluidos convencionais. No entanto, o estudo não aponta o grau de modificação destas nanopartículas e nem avalia o fenômeno de adsorção (LI et al., 2018a).

Nota-se que a adsorção de surfactantes sobre a superfície das rochas reservatório é um problema que vem sendo amplamente discutido e pesquisado. As estratégias para controle da adsorção envolvem abordagens e técnicas distintas. Porém, o que se percebe é que com o desenvolvimento da nanotecnologia, pesquisadores têm dado especial enfoque aos nanofluidos contendo em sua composição moléculas de surfactante ou até mesmo através da modificação superficial da estrutura da sílica. Resta, portanto, discutir as características e propriedades das partículas de sílica para que seja possível compreender melhor o que a torna um material tão versátil.

## **2.3. Sílica**

A sílica compreende uma abrangente classe de compostos químicos com fórmula geral  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Tal material encontra-se na natureza em minerais e em plantas. No entanto, a maioria das aplicações industriais utiliza o material de origem sintética, que pode se apresentar no estado amorfo ou cristalino (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

### **2.3.1. Estruturas e Propriedades**

Por conta da sua diversidade, a sílica pode assumir diversas estruturas e, sendo assim, apresentar diferentes propriedades. À parte da sílica natural, que possui área específica que depende da geometria do material, pode-se dividir as sílicas sintéticas em três grandes grupos, em que de maneira geral estas partículas são amorfas. O primeiro grupo compreende as sílicas coloidais obtidas a partir do método sol-gel. O processo de obtenção é a partir da condensação do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , formando uma trama de siloxanos. Como material de partida para a

síntese tem sido utilizado com frequência alcóxidos ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), em que a hidrólise do grupo alcóxi permite que ocorra em sequência a condensação com um silanol vizinho. As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente gerando partículas estáveis de tamanho coloidal. Ao passo que o meio reacional gelifica, tem-se o que é denominado de hidrogel. Ao ser seco por evaporação, o hidrogel dá origem ao xerogel. Este processo de secagem tem forte influência sobre a porosidade final das partículas, assumindo valores que variam de 0 a 50% (GOKSU et al., 2010). Ao utilizar um álcool como solvente para a síntese da sílica, ou até mesmo são utilizadas técnicas especiais de secagem, mantém-se o volume e a porosidade. Os aerogéis apresentam diâmetros de poros da ordem de 1000 Å, com porosidade correspondente a 90 a 99% do volume e alta área, entre 600 e 1000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (HU et al., 2016). Estas sílicas possuem distribuição de poros estreita e estrutura altamente porosa e agregada (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

As sílicas também podem ser obtidas a partir de processos térmicos, conduzidos a altas temperaturas, através de chama, arco voltaico ou plasma. No método desenvolvido pela Degussa as partículas obtidas receberam o nome de aerosil. O aerosil possui caráter hidrofílico, não poroso, altamente disperso e organizado em forma de cadeia. As partículas individuais atingem tamanhos não maiores que 50 nm e a área varia entre 50 e 600  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (AYDOĞAN; EL RASSI, 2016; VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995). A síntese a partir de arcos voltaicos gera nanopartículas de alta pureza, a desvantagem está na grande variação na distribuição média do tamanho das partículas obtidas, entre 5 e 500 nm, além de formar agregados esféricos densos não porosos (BARBOUCHE et al., 2017; VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995). A terceira técnica utiliza jatos de plasma, produzindo partículas de sílica de alta pureza com diâmetros inferiores a 4 nm sob a forma de agregados esféricos amorfs e não porosos (SCHULZ; BRAUN; GEISLER, 1995).

Por fim, o terceiro grupo das sílicas sintéticas é composto pelos materiais obtidos a partir de métodos que estimulem a precipitação do sólido. Por se tratar de materiais obtidos a partir da precipitação de soluções de sílica, existe uma variedade de características estruturais. A maioria dos métodos desta natureza são desenvolvidos por indústrias e são patenteados. No entanto, as propriedades obtidas são bastante similares às das sílicas sol-gel, exceto pela distribuição de tamanho das partículas que é larga (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

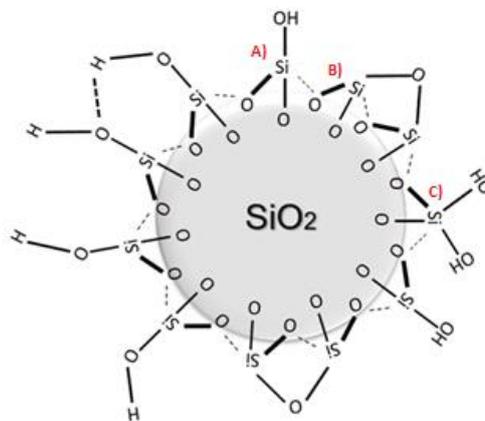
### 2.3.2. A Superfície da Sílica

A sílica é conhecida devido às suas propriedades que conferem a ela amplas aplicações industriais. A variedade nas estruturas de poros, no tamanho das partículas e na área faz da sílica um dos materiais mais pesquisados e empregados na nanotecnologia.

Porém, para descobrir o motivo de tanto interesse na aplicação da sílica, deve-se analisar a estrutura química da superfície do material. As sílicas podem ser consideradas polímeros obtidos a partir do ácido silícico, constituído de uma rede interconectada de  $\text{SiO}_4$  tetraédrico. Na superfície existem estruturas terminadas em um grupo siloxano ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), em que o oxigênio está na superfície, ou em alguma das possíveis formas do grupo silanol ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

Os silanóis presentes na superfície da sílica podem ser do tipo isolados, vicinais ou geminais (Figura 7). Os silanóis isolados apresentam o grupo hidroxila livre, enquanto que nos silanóis vicinais a proximidade dos grupos hidroxilas ligadas a átomos de silício diferentes permite que estas hidroxilas interajam por meio de ligações hidrogênio. Por fim, os silanóis geminais são os que exibem em um mesmo átomo de silício duas ligações com grupos hidroxilas. A proximidade destas hidroxilas impede que interajam por ligações hidrogênio entre si (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

Figura 7 – Grupos funcionais na superfície da sílica **A)** silanol isolado ou livre, **B)** siloxano e **C)** silanol geminal



Fonte: Barranco, 2018

Grupos silanóis isolados estão presentes em maior quantidade na superfície da sílica. Esta estrutura possui o caráter mais ácido de todos, com pKa igual a 4,9, e são eles que conferem o caráter hidrofílico da sílica. Os silanóis geminais possuem caráter básico, com pKa em torno de 8,5, enquanto que os silanóis vicinais possuem pKa igual a 9,0. Por fim, os grupos siloxanos conferem hidrofobicidade às partículas por não possuírem caráter ácido-base (BARRANCO, 2018; VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

### **2.3.2.1. Métodos de modificação da superfície da sílica**

Os grupos silanóis e siloxanos presentes na superfície da sílica conferem ao material outras possibilidades, inclusive por meio da modificação superficial do sólido. As aplicações de sílicas modificadas podem ser classificadas de acordo com o campo de interesse. No entanto, na maioria dos casos a sílica atua como suporte. Para que um material seja considerado um bom suporte ele deve ter caráter hidrofílico, mas deve também ser insolúvel em soluções aquosas e solventes polares. Em determinados casos, é requerido do material suporte um certo grau de porosidade, porém a estabilidade mecânica não deve ser comprometida e, por fim, deve ser quimicamente estável, mas facilmente ativado (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995).

No que tange os compostos possíveis de serem utilizados como agentes de modificação, os silanos organofuncionais são os mais indicados para esta finalidade. Tendo em vista que a superfície da sílica possui grande afinidade por moléculas de água que se adsorvem na superfície do material, seria necessário algum composto capaz de competir com estas moléculas. Os silanos organofuncionais possuem a capacidade de se ligarem à sílica por diferentes mecanismos. As forças eletrocinéticas permitem atração ou repulsão a distâncias maiores, e ao passo que se aproximam da superfície, as interações de van der Waals, ligações hidrogênio ou ligações covalentes passam a ser possíveis de ocorrer com os grupos silanóis (VANSANT; VAN DER VOORT; VRACKEN, 1995). Com isso, os organosilanos despontaram como principais agentes para modificação superficial da sílica. Os compostos mais utilizados são os aminosilanos, clorosilanos além de outros halogênios (Br e I), os alcóxidosilanos e os alquilsiloxanos.

A proposta de trabalho apresentada nesta dissertação inclui a modificação de nanopartículas de sílica de modo que longas cadeias hidrocarbônicas, contendo 8 e 16 átomos de carbono, possam interagir com as caudas das

moléculas de surfactante aniônico por meio de forças intermoleculares do tipo van der Waals. Portanto, optou-se por utilizar os alcoxisilanos como agentes de modificação, por requererem condições reacionais mais brandas do que, por exemplo, os clorosilanos respectivos.

Existem vários métodos na literatura para a modificação da superfície da sílica com alcoxisilanos, seja em meio aquoso seja em meio anidro (DE MONREDON-SENANI et al., 2009; ERDEM et al., 2011; SANTOS; RONCONI, 2014; SINDORF; MACIEL, 1983; SUDHOLTER et al., 1985; VANKAN et al., 1988; YONG et al., 2014). Dentre estes métodos existem os que apontem que em meio anidro ocorra o favorecimento da formação de uma monocamada dispersa sobre a superfície da sílica, enquanto que em meio aquoso dá-se a oportunidade da formação de produtos oriundos da autocondensação do agente silanizante, indisponibilizando-o para ligar-se covalentemente à nanopartícula de sílica (BELEÑO, 2017; SANTOS; RONCONI, 2014).

### **2.3.2.2. Métodos para Caracterização de Nanopartículas de Sílica Modificadas**

As nanopartículas de sílica despertaram o interesse industrial e científico por conta das suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Sendo assim, estas partículas passaram a integrar trabalhos dos mais diversos setores: médico, têxtil, farmacêutico e até mesmo de petróleo e gás. A alta porosidade, grande área e possibilidade de alterar suas características de acordo com a aplicação fizeram da sílica uma aliada.

Dentre as técnicas analíticas reportadas na literatura, as mais comuns são as técnicas espectroscópicas em infravermelho e ressonância magnética nuclear além de técnicas termogravimétricas e análises elementares de carbono e nitrogênio, a depender do agente silanizante utilizado.

O espectro de absorção da sílica na região do infravermelho tem sido amplamente discutido e bastante característico para o material. Picos de absorção nas regiões de 1098, 953 e 801  $\text{cm}^{-1}$  são reconhecidamente atribuídos ao estiramento da ligação Si-O-Si, Si-OH e deformação angular da ligação Si-O-Si, respectivamente, assim como a banda larga de absorção observada na região de 3420  $\text{cm}^{-1}$  indica o estiramento da ligação O-H dos silanóis e das moléculas de água adsorvidas na superfície da sílica (YONG et al., 2014). Logo, sinais provenientes das vibrações decorrentes de outras ligações e grupos podem apontar a modificações superficiais. Porém, a análise é comprometida pelo baixo

teor relativo destes grupos ancorados na superfície da sílica, em comparação com a predominância do material *bulk* da nanopartícula (neste caso, das ligações próprias da sílica).

Outra técnica proposta na literatura para a caracterização das nanopartículas modificadas é a análise termogravimétrica. A perda de massa da amostra decorrente da decomposição térmica do agente silanizante é capaz de apontar que tal material não está apenas fisissorvido, mas sim ligado covalentemente ao nanomaterial (BELEÑO, 2017; YONG et al., 2014; ZHURAVLEV, 2000). De forma complementar, a análise elementar de carbono e nitrogênio é capaz de determinar a existência de átomos de elementos que não estão presentes na composição da sílica, assumindo-se uma composição apenas de átomos de Si e O. Conhecendo-se a quantidade de átomos de C ou N que compõem a estrutura química do agente silanizante é possível confirmar a presença de compostos carbônicos e/ou nitrogenados na amostra analisada, bem como, por aproximações, estimar o grau de recobrimento e modificação das nanopartículas de sílica (JACÓWSKA; BOCIAN; BUSZEWSKI, 2012; VISINTIN et al., 2005).

Finalmente, a técnica que oferece melhores e mais confiáveis resultados na caracterização das modificações é a espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) em estado sólido para os núcleos dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , embora não seja tão empregada devido ao seu custo e disponibilidade. O espectro de RMN do núcleo de  $^{29}\text{Si}$  é capaz de indicar alterações nas ligações que os isótopos de Si realizam na amostra. Portanto, qualquer modificação gera um deslocamento no sinal do espectro comparado ao da nanopartícula de sílica sem modificação. Já o espectro de  $^{13}\text{C}$ , além de apontar a possível presença de carbono na amostra, é capaz de evidenciar a remoção dos grupos de saída, por exemplo, dos grupos alcóxi quando o agente silanizante é um alcóxissilano (DE MONREDON-SENANI et al., 2009; SINDORF; MACIEL, 1983; SUDHOLTER et al., 1985; VANKAN et al., 1988; YONG et al., 2014).

### 3. Materiais e Métodos

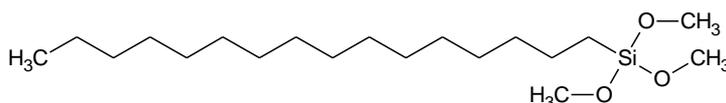
Este capítulo irá tratar sobre os materiais e métodos utilizados neste trabalho, apontando reagentes, equipamentos e metodologias adotadas em todas as etapas do estudo, indicando parâmetros de ajuste, configuração e monitoramento para mimetização e reprodução futura dos resultados que serão apresentados posteriormente.

#### 3.1. Reagentes

As nanopartículas de sílica utilizadas no presente trabalho são da marca Sigma-Aldrich, com pureza igual a 99,8%, diâmetro médio de partículas de 12 nm e área estimada em 175-225 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, calculados a partir do método de BET.

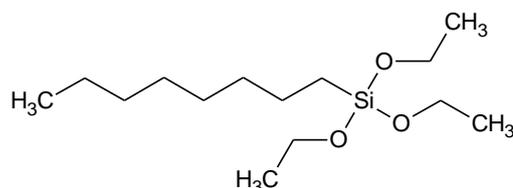
As substâncias utilizadas como modificadoras de superfície das nanopartículas de sílica também foram adquiridas diretamente com a marca Sigma-Aldrich, sendo o hexadeciltrimetoxissilano (Figura 8) com pureza superior a 85% e o octiltriethoxissilano (Figura 9) detentor de teor superior a 97,5%.

Figura 8 – Estrutura química do hexadeciltrimetoxissilano (C<sub>16</sub>)



Fonte: O Autor, 2018

Figura 9 – Estrutura química do octiltriethoxissilano (C<sub>8</sub>)



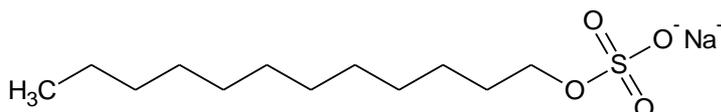
Fonte: O Autor, 2018

Durante a reação de modificação da superfície das nanopartículas de sílica, utilizou-se o tolueno anidro fabricado pela Sigma-Aldrich como solvente e teor

superior a 99,8%. Para a etapa de lavagem das nanopartículas, que ocorre logo após a reação de modificação, utilizou-se os solventes tolueno e etanol P.A. da marca Isofar, com teores mínimos iguais a 99,5%.

O surfactante aniônico de referência utilizado para os ensaios de adsorção foi o SDS (Figura 10), produzido pela marca Sigma-Aldrich e com teor superior a 98,5%.

Figura 10 – Estrutura química do lauril sulfato de sódio (SDS)



Fonte: O Autor, 2018

O arenito utilizado para compor o meio poroso não consolidado foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo – Flumat, onde passou pelo processo de caracterização, apresentando distribuição de partículas compreendida entre 149 e 177  $\mu\text{m}$ , porosidade igual a 35%, área equivalente a 0,2899  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Para os ensaios de dosagem do surfactante adsorvido na superfície das nanopartículas de sílica com e sem modificação, utilizou-se a técnica de titulação potenciométrica que por sua vez requereu o uso de um surfactante catiônico como agente titulante. Para tal finalidade, utilizou-se o cloreto de cetilpiridínio (CPC) com pureza superior a 99,5%, fornecido pela fabricante Sigma-Aldrich.

Durante os ensaios de medição de tensão superficial e interfacial, foi utilizado o óleo mineral da marca B'Herzog, com densidade igual a 0,830  $\text{g cm}^{-3}$  na temperatura de 25°C, enquanto que para os ensaios de miscibilidade e comportamento de fases foram utilizados os óleos decano e heptano ambos fabricados pela Sigma-Aldrich e com pureza superior a 95%.

Com o intuito de avaliar o efeito da salinidade sobre a adsorção de surfactante sobre a superfície das nanopartículas de sílica, preparou-se uma solução salina com concentrações similares às encontradas na água do mar composta pelos 4 principais sais da formulação (ASTM, 2015). Foram utilizados os sais cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de magnésio e cloreto de cálcio, todos da Sigma-Aldrich, com teores superiores a 99% e as concentrações consideradas para o preparo foram:

NaCl.....	24,54 g L <sup>-1</sup>
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O .....	11,10 g L <sup>-1</sup>
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	1,54 g L <sup>-1</sup>
KCl.....	0,69 g L <sup>-1</sup>

### 3.2. Procedimento para Modificação da Superfície da Sílica com Agentes Silanizantes

A modificação superficial de nanopartículas de sílica foi um dos tópicos abordados pelo capítulo de revisão bibliográfica. Dentre os métodos já utilizados e disponíveis na literatura, este trabalho se baseará no procedimento que ancora alcoxisilanos à superfície do nanomaterial em solvente orgânico anidro (ERDEM et al., 2011) e o alterará com o intuito de aumentar o grau de modificação superficial obtido. Com isso, o procedimento para modificação superficial foi idealizado para reduzir a hidrofiliabilidade das nanopartículas de sílica além de permitir que tais nanopartículas possuam maior capacidade de adsorver e manter adsorvidas as moléculas de surfactante.

Neste trabalho foram utilizados os agentes silanizantes com comprimentos de cadeia carbônica de oito (octiltriétoxissilano) e dezesseis (hexadeciltrimetoxissilano) átomos de carbono, com o intuito de comparar a influência do comprimento da cadeia alifática do agente modificador sobre a capacidade adsorviva das nanopartículas sintetizadas. As nanopartículas de sílica modificadas superficialmente com estes grupos foram denominadas NPSi-C<sub>8</sub> e NPSi-C<sub>16</sub>, respectivamente.

O procedimento experimental consistiu na pesagem inicial de dois gramas de nanopartículas de sílica, as quais foram secas em uma estufa por 24 h a 150°C para remover as moléculas de água fisissorvidas na superfície do material, ativando os grupos silanóis da superfície. Imediatamente após o período de secagem, o sólido foi colocado em um balão de fundo chato e foram adicionados 50 mL de tolueno anidro e 3 mL do agente silanizante.

Foi montado um sistema reacional que permitisse a reação sob refluxo do solvente a 130°C e com agitação constante durante 8 h (Figura 11). Após este período, foi realizada a retirada do condensador de bolas do sistema de refluxo e a montagem de um sistema de destilação, com o intuito de separar parte do solvente contendo o subproduto da reação (etanol ou metanol).



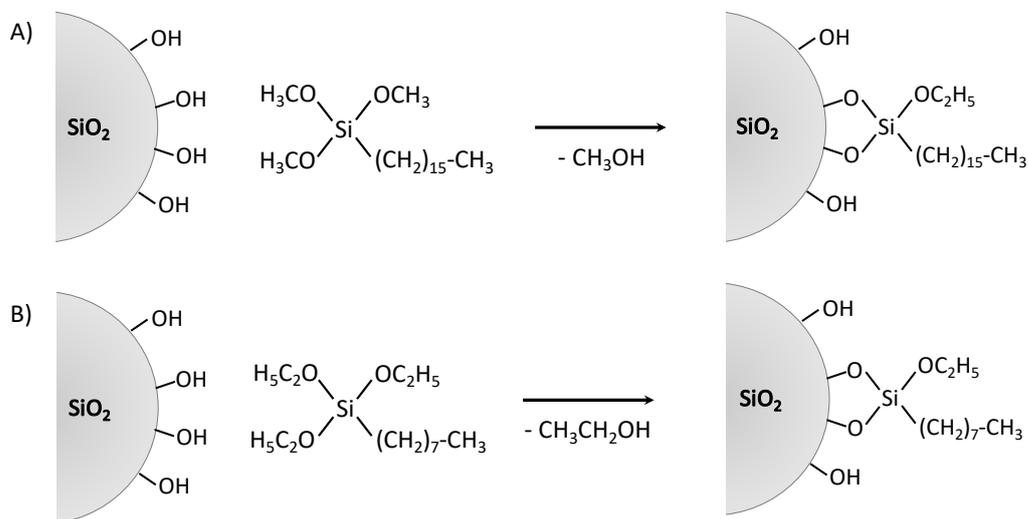
Figura 11 – Aparato reacional para modificação superficial das nanopartículas de sílica com alcoxilanos

A destilação ocorreu sob as mesmas condições da reação, com agitação constante na temperatura de 130°C. Após alcançado um volume de 10 mL do líquido destilado, contendo a mistura solvente/subproduto, foram adicionados 2 mL de agente silanizante e 8 mL de tolueno anidro ao sistema reacional, e a reação prosseguiu sob refluxo por mais 16 h, totalizando 24 h.

Após concluída a reação (Figura 12) as nanopartículas modificadas passaram por um processo de lavagem e centrifugação que permitiu a remoção do subproduto e a recuperação do sólido. O processo consistiu de três ciclos de lavagem com tolueno P.A., três ciclos utilizando etanol P.A. e, por fim, três lavagens com água deionizada. Entre cada uma das lavagens o material era centrifugado por 5 min a 5000 rpm. Ao fim da centrifugação houve o descarte do sobrenadante e o material precipitado seguiu para o próximo ciclo, até a conclusão das etapas de lavagem propostas. Após o último ciclo de lavagem com água deionizada, o material já centrifugado foi ressuspensão por uma última vez com água deionizada e seco em estufa por 24 h a 120°C. O material seco obtido

contendo as nanopartículas modificadas foi pesado e armazenado em um dessecador para os testes posteriores.

Figura 12 – Esquema reacional para a modificação superficial das nanopartículas de sílica com **A)** hexadeciltrimetoxissilano e **B)** octiltriethoxissilano



Fonte: O Autor, 2018

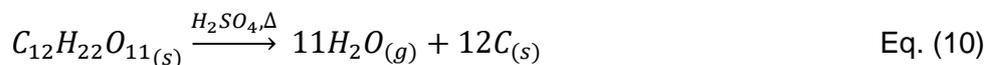
### 3.3. Caracterização das Nanopartículas de Sílica

Os tópicos listados a seguir tratarão do processo de caracterização das nanopartículas de sílica de modo a corroborar que a reação descrita anteriormente fornece o material desejado bem como permite estimar o grau de modificação da superfície do nanomaterial. Para tanto, lançou-se mão de diversas técnicas, tais como: carbonização de material orgânico com ácido sulfúrico, passando pelas análises termogravimétrica (TGA), elementar (CHN), de determinação do teor de carbono orgânico total (TOC), espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier, pela técnica de espalhamento de luz dinâmico além da técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido para  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ .

#### 3.3.1. Carbonização com $\text{H}_2\text{SO}_4$

A primeira análise utilizada para caracterização do material obtido após a reação de modificação foi a carbonização de material orgânico por acidificação com ácido sulfúrico sob aquecimento.

O ácido sulfúrico concentrado é capaz de oxidar e desidratar compostos orgânicos, gerando carbono, calor e vapor d'água, do mesmo modo em que ocorre a oxidação da sacarose, exibida na Eq. (10). Deste modo, é possível determinar qualitativamente a presença de matéria orgânica no material analisado.



Cerca de 10 mg da nanopartículas de sílica modificada reagiu com 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado sob a temperatura de 60°C. Da reação surge uma coloração escura, fruto da oxidação da matéria orgânica. Portanto, é esperado que os agentes silanizantes utilizados nas reações de modificação deem origem à coloração nas amostras que passaram pela reação, servindo como um indicativo da efetividade do processo de modificação superficial das partículas, enquanto que a nanopartícula de sílica sem modificação, que passou pelo mesmo processo de lavagem e centrifugação para controle do branco, não deve mostrar mudança de coloração por se tratar de um composto isento de matéria orgânica em sua composição.

### 3.3.2. Análise Termogravimétrica

O método da análise termogravimétrica (TGA) tem como objetivo determinar a variação mássica de determinado material quando exposto a uma variação programada de temperatura em uma atmosfera inerte ou oxidante, utilizando para isto uma balança termogravimétrica capaz de detectar tais variações.

O termograma obtido nos permite observar a temperatura de desidratação do analito bem como as temperaturas de decomposição do material quando submetido a uma determinada taxa de aquecimento. Sendo assim, espera-se notar, no caso das nanopartículas de sílica, a variação mássica proveniente da decomposição do material orgânico presente nas nanopartículas modificadas.

Cerca de 10 mg do material foi depositado em uma cápsula de alumina e submetido a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, percorrendo uma faixa de temperatura compreendida entre 30 e 600°C. Para manter a atmosfera inerte, foi utilizado nitrogênio como gás de purga sob a vazão de 20 mL min<sup>-1</sup>. Tais condições foram mantidas para todas as amostras avaliadas, usando como equipamento um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-51.

### 3.3.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises espectroscópicas na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em espectrômetro da marca ThermoScientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR, com detector DTGS KBr e *beamsplitter* KBr.

Por conta do baixo grau de modificação esperado da superfície das nanopartículas, utilizou-se a proporção de 5% do analito e 95% de KBr. O material foi homogeneizado e prensado até obtenção de uma pastilha.

Os espectros foram adquiridos na região compreendida entre 4000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 *scans* por amostra.

### 3.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no Estado Sólido

Foi realizada a caracterização por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido para confirmar o resultado obtido posteriormente à reação de modificação, especialmente através das alterações sofridas na estrutura da molécula do agente silanizante, que após a reação de condensação origina como subproduto da reação um álcool.

Os espectros foram obtidos em equipamento Bruker 400 MHz, modelo avance III, equipado com sonda com temperatura variável (VT-CPMAS) específica para amostras sólidas. As amostras sólidas foram depositadas em sonda de 5 mm de diâmetro, obtendo-se assim espectros qualitativos por meio de sequência de pulsos com polarização cruzada em torno do ângulo mágico (CPMAS) e com supressão total de bandas laterais (CPTOSS) (Tabela 1).

Tabela 1 – Condições experimentais para análise em RMN de núcleos  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$

	$^{29}\text{Si}$ -CPMAS	$^{13}\text{C}$ -CPTOSS
<b>Frequência</b>	79,45 MHz	100,57 MHz
<b>Pulso</b>	90° (5 $\mu\text{s}$ )	90° (5 $\mu\text{s}$ )
<b>Intervalo entre pulsos</b>	3,0 s	3,0 s
<b>Tempo de contato</b>	3,0 ms	3,0 ms
<b>Velocidade de rotação no MAS</b>	5.000 Hz	7.000 Hz

Fonte: O Autor, 2018

### 3.3.5. Análise Elementar

A análise elementar de carbono foi realizada para medir o grau de modificação superficial das nanopartículas de sílica por meio do grau de funcionalização e da densidade de recobrimento do material modificado.

O ensaio adicionalmente permite quantificar o teor de nitrogênio assim como de hidrogênio das amostras. Porém, por conta da natureza do problema estudado, tanto nitrogênio quanto hidrogênio não são elementos-chave na determinação, visto que não é esperada a presença de compostos nitrogenados e a quantificação de hidrogênio não nos permite estimar o recobrimento e funcionalização já que os grupos silanóis presentes na superfície da sílica também possuem átomos de hidrogênio em sua composição.

As análises foram realizadas em um analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Para esta técnica a amostra é pesada em uma cápsula de estanho e lançada para dentro de um tubo de quartzo vertical, através do qual flui uma corrente de hélio. Quando as amostras entram no tubo, ocorre a injeção de oxigênio puro para favorecer a combustão instantânea e completa. A mistura dos gases, obtidos com a combustão, passa por um processo de redução pelo cobre elementar presente no interior do tubo de quartzo, a fim de remover o oxigênio em excesso e reduzir os óxidos de nitrogênio a  $N_2$ . A mistura dos gases passa por uma coluna cromatográfica, onde seus componentes são separados e eluídos até um detector de condutividade térmica. Os sinais detectados ( $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ ) são transformados em seus percentuais respectivos.

O analisador elementar CHN utilizado foi da Thermo Finningan, série Flash EA 1112. A temperatura do tubo de quartzo foi mantida em  $900^\circ C$ . A vazão do gás de arraste (hélio) foi de  $130 \text{ mL min}^{-1}$ , enquanto que o fluxo do gás oxigênio para a combustão foi de  $250 \text{ mL min}^{-1}$ . As amostras foram pesadas em balança analítica Mettler Toledo, modelo AT 21 comparator.

### 3.4. Determinação do Diâmetro Hidrodinâmico em Suspensão Aquosa

A distribuição do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas foi determinada por meio da técnica de espalhamento dinâmico da luz. As análises no DLS (*Dynamic Light Scattering*) são baseadas na intensidade da luz espalhada pelo material em função do tempo, sendo através do estudo da dinâmica das partículas,

que ocorre com o movimento browniano das partículas espalhadoras, que a intensidade da luz espalhada irá oscilar.

Usando funções estatísticas e de correlação encontra-se o coeficiente de difusão das partículas e o tamanho médio das mesmas. Três fatores são primordiais para que se consiga realizar a análise de uma amostra: concentração, contraste e tamanho da partícula.

A equação de Stokes-Einstein, como na Eq. (11), informa quantitativamente que quanto maior for o tamanho da partícula ( $R_H$ ) menos ela se difundirá no meio (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Eq. (11)}$$

onde,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\eta$  é a viscosidade do solvente.

Para a análise, utilizou-se o Zetasizer fabricado pela Malvern, modelo nano ZS na temperatura ambiente (25°C), seguindo o procedimento de preparo das amostras descrito a seguir, sempre utilizando água ultrapura para minimizar desvios provocados pela presença de partículas que pudessem influenciar os resultados.

As amostras contendo nanopartículas de sílica sem modificação e as modificadas foram pesadas e uma dispersão aquosa foi preparada com água Milli-Q, de modo que a concentração de nanopartículas fosse de 0,01% m/m. Estas amostras ficaram em banho ultrassônico por 30 min.

Amostras contendo surfactantes adsorvidos na superfície das nanopartículas, seja da sílica sem modificação ou das modificadas, foram preparadas da seguinte maneira: inicialmente as partículas foram pesadas (0,01% m/m) e adicionadas a soluções contendo os surfactantes em concentrações próximas à concentração micelar crítica (CMC), 10 mmol L<sup>-1</sup>, do surfactante aniônico SDS, realizando o processo de dispersão em banho ultrassônico por 30 min. Em seguida, o sistema foi deixado sob agitação (200 rpm) a temperatura ambiente por 24 horas. Transcorrido o período considerado como ótimo para adsorção do surfactante nas nanopartículas (MAIA, 2013), foi realizada a análise de DLS das dispersões obtidas.

### 3.5. Ensaio de Adsorção de Surfactantes na Superfície de Sólidos

Neste tópico será abordada a metodologia utilizada durante os ensaios de adsorção em meio estático e em meio dinâmico bem como a metodologia empregada para a quantificação do surfactante adsorvido.

#### 3.5.1. Procedimento Experimental para Adsorção Estática

Para os ensaios de adsorção estática, as nanopartículas de sílica modificadas e as sem modificação foram pesadas em frascos cônicos de modo que as concentrações de nanopartículas fossem de 0,2% m/m. A estes frascos foi adicionado o volume correspondente à massa pesada de solução do surfactante SDS na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> em água deionizada e em água do mar artificial. Após a preparação das amostras, os frascos foram levados ao agitador orbital do tipo *shaker* da marca IKA, modelo KS501, a 200 rpm por 24 horas. O mesmo procedimento foi realizado para os ensaios de adsorção conduzidos com soluções de surfactante em água do mar artificial, consideradas para avaliar os efeitos da salinidade na adsorção.

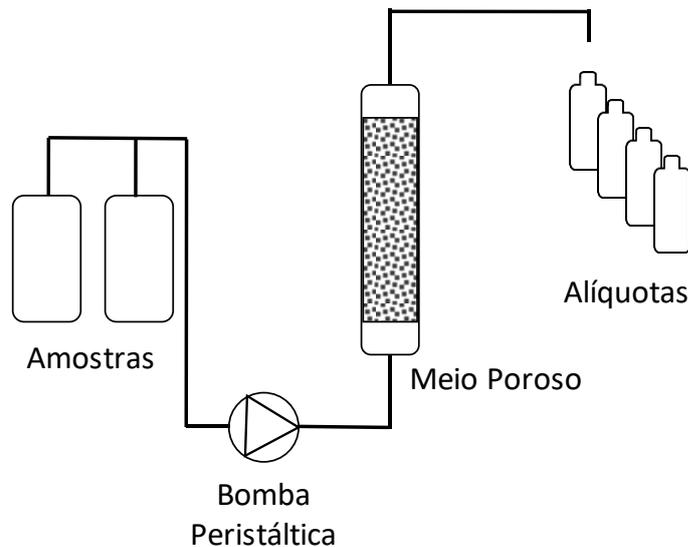
#### 3.5.2. Procedimento Experimental para Adsorção Dinâmica

As soluções contendo as nanopartículas modificadas e sem modificação foram preparadas de modo análogo ao exposto no item 3.5.1.

Os ensaios de adsorção dinâmica foram realizados em um sistema de injeção (Figura 13) composto por uma bomba peristáltica da marca Cole-Parmer, modelo MasterFlex L/S, e uma coluna cromatográfica de vidro com 15 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, selada nas extremidades por tampas de rosca com filtro HDPE 20 µm. Após preparo das amostras, as suspensões de nanopartículas tratadas com SDS foram injetadas no meio poroso não consolidado na vazão de 2 mL min<sup>-1</sup>.

O volume de poro após total preenchimento da coluna com 126 g do arenito corresponde a 30 mL. Portanto, foram injetados 60 mL (2x volume de poro) da suspensão contendo as nanopartículas e o SDS, seguida por 90 mL (3x volume de poro) de água deionizada. Foram recolhidas na saída da coluna do meio poroso alíquotas de 5 mL, obtendo um conjunto de alíquotas que totalizava 150 mL.

Figura 13 – Ilustração do sistema utilizado para os ensaios de adsorção dinâmica em meio poroso não consolidado



Fonte: O Autor, 2018

### 3.5.3. Determinação da Concentração de Surfactantes Adsorvidos

A quantidade de surfactante adsorvido na superfície das nanopartículas e da rocha foi determinada pelo método da titulação potenciométrica em titulador automático da marca Mettler Toledo, modelo T9.

Para as amostras obtidas no ensaio estático de adsorção, centrifugou-se as suspensões contendo as nanopartículas por 10 min a 4500 rpm para que o sólido pudesse se depositar no fundo do tubo de centrifuga e o sobrenadante pudesse ser coletado e utilizado. As alíquotas coletadas nos experimentos de adsorção dinâmica foram submetidas a dispersor ultrassônico 10 min para promover a dessorção do surfactante que estivesse retido na superfície das nanopartículas, permitindo dosar a quantidade de surfactante perdido por adsorção no meio poroso.

Após preparo das amostras, 1 mL foi adicionado em um béquer, para cada uma das réplicas. A este 1 mL foram adicionados 50 mL de água deionizada e numa bureta de 20 mL foi adicionada a solução de titulante. Como titulante foi utilizado o cloreto de cetilpiridínio (CPC) em concentração equivalente a 4 mmol L<sup>-1</sup>.

Durante a adição da solução de titulante ocorre a formação de um par-iônico insolúvel composto pelos íons dodecil sulfato e cetilpiridínio que faz com que haja a ocorrência de uma diferença de potencial detectada pelo eletrodo (METTLER

TOLEDO, 2017). O ponto onde ocorre a maior variação de potencial por variação de volume ( $dE/dV$ ) é definido como ponto de equivalência, e através do volume de equivalência do titulante é possível determinar a concentração de surfactante presente na solução.

Para o cálculo da quantidade de surfactante adsorvido ( $\Gamma$ ) nos ensaios estáticos, em  $mg\ g^{-1}$ , levou-se em consideração a concentração inicial ( $C_0$ ) e final ( $C$ ) de surfactante, em  $mol\ L^{-1}$ , bem como a massa de nanopartículas ( $m_{NP}$ ), em g, a massa molar do surfactante adsorvido ( $M_{SDS}$ ), em  $g\ mol^{-1}$ , e o volume total de amostra, em mL ( $V$ ), sendo utilizada a Eq. (12).

$$\Gamma (mg\ g^{-1}) = \frac{(C_0 - C) * V * M_{SDS}}{m_{NP}} \quad \text{Eq. (12)}$$

O cálculo da quantidade de surfactante adsorvido nos ensaios dinâmicos de adsorção foi realizado a partir da Eq. (13), a partir da concentração inicial ( $C_0$ ), do volume total injetado ( $V_0$ ), da massa molar do surfactante adsorvido ( $M_{SDS}$ ), da massa do sólido utilizado no meio poroso não consolidado ( $m_{Areia}$ ) além das concentrações instantâneas medidas das alíquotas ( $C_i$ ) e o volume destas ( $V_i$ ).

$$\Gamma (mg\ g^{-1}) = \frac{(C_0 V_0 - \sum C_i V_i) * M_{SDS}}{m_{Areia}} \quad \text{Eq. (13)}$$

Alternativamente, foi considerada a normalização das quantidades adsorvidas ao longo da injeção de fluidos no meio poroso para acompanhar a evolução em que ocorre a adsorção. Sendo assim, utilizou-se a Eq. (14), onde a quantidade normalizada de surfactante (QNS) é obtida a partir da divisão da quantidade de mols totais de surfactante coletados instantaneamente e a quantidade de mols totais injetados de surfactante.

$$QNS = \frac{(\sum C_i V_i)}{C_0 V_0} \quad \text{Eq. (14)}$$

### **3.6. Ensaio de Liberação de Surfactantes da Superfície das Nanopartículas**

O item irá tratar dos ensaios realizados com o intuito de observar como tais nanopartículas se comportam ao serem dispersas em água deionizada e expostas ao ar e também na interface água/óleo. Para tanto, será descrita a metodologia empregada para os ensaios de liberação e medição das tensões superficiais e interfaciais, em que a fase aquosa considerada foi água deionizada e água do mar artificial em duas temperaturas distintas, 25 e 55°C.

#### **3.6.1. Procedimento Experimental para Liberação**

Em um primeiro momento foi realizada a adsorção das nanopartículas de sílica com e sem modificação, seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1, em que 60 mg do nanomaterial foi pesado, dispersos em 30 mL da solução de SDS na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> e agitados por 24 h a 200 rpm.

As nanopartículas tratadas com surfactantes foram centrifugadas a 4500 rpm por 10 min de modo que o sobrenadante foi descartado e o material sólido seco em estufa por 12 h a 60°C. Após secas, as partículas foram redispersas em 30 mL de água deionizada em banho ultrassônico por 30 s. Com isso, obteve-se uma curva de tensão superficial no solvente ao longo do tempo.

O procedimento para verificar o efeito da salinidade sobre a dessorção do surfactante contou com a redispersão das nanopartículas secas em água do mar artificial ao invés de água deionizada.

O estudo dos efeitos ocorridos na interface água/óleo foi realizado de forma similar, em que as nanopartículas com e sem modificação adsorveram o surfactante e passadas as 24 h foram centrifugadas e secas. Após secagem, o sólido obtido foi redisperso em 30 mL de água deionizada ou salmoura e, por fim, 30 mL de óleo mineral foram adicionados lentamente. Uma vez adicionado o óleo mineral, monitorou-se as variações da tensão interfacial com o tempo por um período de até 24 horas.

Quando houve monitoramento do efeito da temperatura sobre a liberação do surfactante adsorvido, permitiu-se que tanto a água deionizada quanto a água do mar artificial e o óleo mineral alcançassem a temperatura de 55°C, para só então serem adicionados conforme procedimento de preparo de amostras apontado.

As medidas de tensão superficial/interfacial foram realizadas pelo método do anel, que foi desenvolvido pelo francês Du Noüy, consistindo na elevação lenta e gradual do anel na superfície de um líquido. A força necessária para remover o anel da superfície do líquido é medida e assim obtém-se a tensão superficial/interfacial.

Utilizou-se o tensiômetro da SEO, modelo DST60, semiautomático, equipado com anel feito da liga Pt-Ir-209. A metodologia empregada foi a descrita a seguir.

O anel de platina flambado foi mergulhado no recipiente contendo as amostras, registrando o marco zero do equipamento. Após registrar o zero do aparelho, a plataforma com o recipiente contendo o material analisado foi gradualmente abaixada até que o anel se deslocasse da interface de interesse. O aparelho então registrou o valor máximo de tensão observada no ensaio. Este valor, portanto, foi considerado o correspondente à tensão superficial/interfacial do sistema analisado.

### **3.7. Estabilidade de Emulsões**

Almejando avaliar o comportamento de fases entre a dispersão aquosa contendo as nanopartículas e hidrocarbonetos de cadeia longa, realizou-se o ensaio de estabilidade de emulsão baseado no comportamento de fases imiscíveis através da formação de emulsões.

O procedimento adotado neste trabalho considerou os efeitos provocados pela salinidade, pela variação de temperatura bem como pelo tipo de hidrocarboneto considerado como fase oleosa.

#### **3.7.1. Procedimento Experimental**

Uma vez concluído o processo de adsorção, conforme descrito no item 3.5.1, 15 mL das dispersões de nanopartículas foram vertidos no interior de provetas de 100 mL graduadas em 1 mL. Nesta mesma proveta também foram adicionados 15 mL de água deionizada ou água do mar artificial de concentração duas vezes superior à formulada no item 3.1, bem como 30 mL de decano ou heptano.

Uma vez dispostos os reagentes no interior das provetas graduadas, utilizou-se o dispersor ultra turrax da fabricante IKA, modelo T25, com elemento dispersor de 25 mm de diâmetro e rotação igual a 2800 rpm por 1 min.

O preparo das amostras analisadas sob a temperatura de 55°C foi realizado em banho termostático. Portanto, tanto as dispersões de nanopartículas tratadas com surfactantes quanto o hidrocarboneto foram preaquecidos até que fosse atingida a temperatura. Só então houve a dispersão no turrax, nas mesmas condições acima.

Uma vez encerrado o período de 1 min, avaliou-se o comportamento das fases geradas ao longo de 30 min, com acompanhamento e registro dos volumes de cada uma das fases a cada 5 min. O mesmo ocorreu com as amostras analisadas a 55°C, porém tais amostras foram mantidas durante toda a duração do ensaio imersas em banho termostático para controle da temperatura, minimizando variações no decorrer das análises.

### 3.7.2. Análise de variância

Com o intuito de melhor analisar os efeitos provocados pelas variáveis estudadas (temperatura, salinidade e composição da fase oleosa), aplicou-se o método de análise de variância (ANOVA). Assim, foi possível com estes ensaios determinar o grau de influência isolada e combinada dos parâmetros alterados sobre a variável de interesse, que neste estudo foi o volume da fase emulsionada.

O método consiste em estimar o grau de influência dos parâmetros estudados sobre a variável de interesse, sendo uma importante ferramenta para análise estatística e interpretação de dados experimentais, por ser considerado um método objetivo (KEPPEL; ZEDECK, 1989). Para tanto, a técnica distribui proporcionalmente as variações observadas entre os componentes analisados, considerando os erros experimentais do estudo (CVIJOVIĆ et al., 2005).

Neste estudo foi utilizado o *software* STATISTICA®, que nos permite por meio da modelagem experimental aplicar a técnica de análise de variância. Para tanto, o software foi configurado para operar em um intervalo de confiança superior a 95% e grau de significância igual a 0,05, considerados padrão pelo programa.

## 4. Resultados e Discussão

O capítulo a seguir descreve e discute os resultados obtidos neste estudo, começando pela caracterização das nanopartículas de sílica modificadas com grupos alquila e do seu potencial para incorporar surfactantes em sua superfície mediante processos de adsorção, seguido da avaliação do comportamento interfacial das mesmas, visando seu uso como nanocarreadores capazes de inibir a liberação em meio aquoso e promover a liberação do surfactante na interface água/óleo.

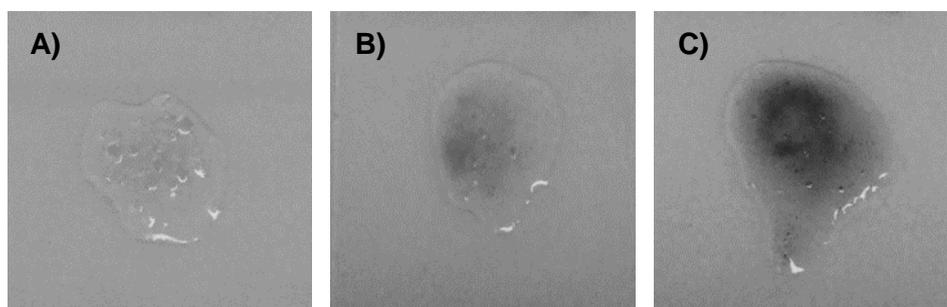
### 4.1. Caracterização das Nanopartículas de Sílica

O procedimento de modificação química da superfície das nanopartículas de sílica exposto no item 3.2 permitiu que o nanomaterial particulado fosse obtido, após as etapas de lavagem e secagem, com um rendimento de 93,7%. Porém, a confirmação da inserção dos grupos alquila na superfície das nanopartículas só pode ser obtida mediante as etapas de caracterização típicas para este tipo de nanomaterial híbrido.

#### 4.1.1. Carbonização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A primeira técnica utilizada nos permitiu determinar apenas qualitativamente a presença de matéria de natureza orgânica na amostra sólida obtida. A reação de uma molécula contendo carbono orgânico e ácido sulfúrico concentrado faz com que ocorra a carbonização do material. Depois de colocar o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em contato com as nanopartículas funcionalizadas, as mesmas apresentaram uma coloração amarronzada, apontando a presença de matéria orgânica na amostra (Figura 14). É interessante notar que a amostra das nanopartículas modificadas com grupos hexadecil após a reação apresentou uma cor mais intensa (Figura 14C), em correspondência com um número maior de carbonos na estrutura química, comparada à cor da amostra com grupo octila (Figura 14B).

Figura 14 - Fotografias dos resultados do ensaio para identificação de carbono orgânico. **A)** Nanopartículas de sílica (NPSi) **B)** Nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>8</sub> (NPSi-C<sub>8</sub>) **C)** Nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub> (NPSi-C<sub>16</sub>)



Fonte: O Autor, 2018

No ensaio de controle com as nanopartículas de sílica não modificadas não foi observada alteração da coloração (Figura 14A), apontando que o processo de lavagem final realizado após a síntese foi suficiente para remover qualquer substância remanescente (reagente ou subproduto da reação) que pudesse conter carbono orgânico. Observou-se a presença de matéria orgânica apenas nas amostras que passaram pela etapa de funcionalização e mesmo após a lavagem percebeu-se que tais moléculas orgânicas se encontram ancoradas à superfície da sílica.

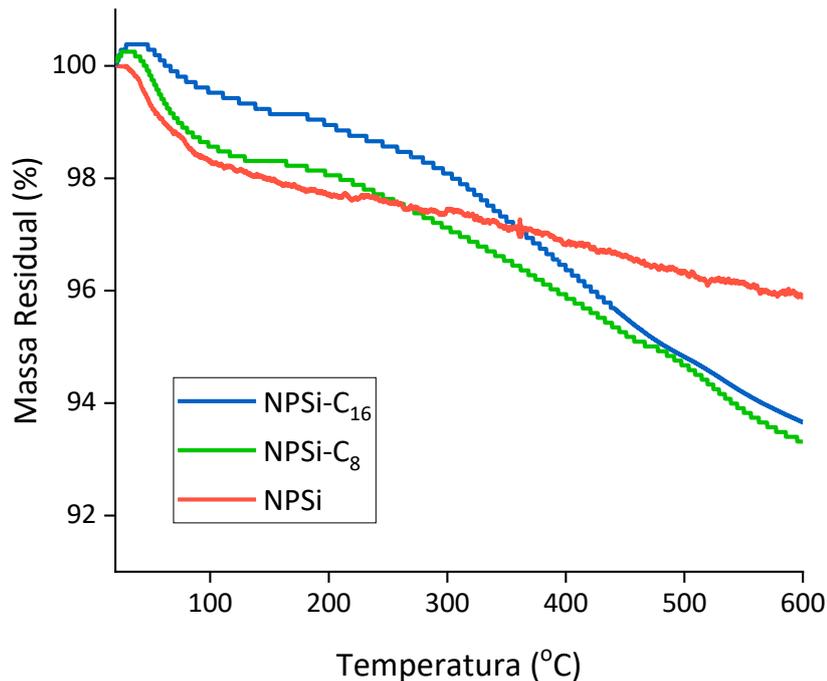
#### 4.1.2. Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas a análise térmica, como medida qualitativa da reação de modificação. Analisando-se as curvas termogravimétricas obtidas (Figura 15), percebe-se que em torno de 50°C todas as amostras iniciam a perda de massa. Atribui-se esta perda inicial de massa às moléculas de água adsorvidas tanto na superfície das nanopartículas de sílica sem modificação como na superfície das partículas modificadas.

A temperaturas maiores se inicia a degradação térmica das cadeias alquílicas. No caso da nanopartícula modificada com C<sub>8</sub> a amostra inicia a perda de massa em temperatura próxima a 200°C e segue até 600°C, com redução de 6,32% em massa, 2,23% superior à massa perdida pela nanopartícula de sílica sem modificação nesta mesma faixa de temperatura. As nanopartículas modificadas com C<sub>16</sub> nesta mesma faixa de temperatura apresentaram perda de 6,68% em massa, 2,59% superior à massa perdida pelo material não modificado.

Embora em princípio deveria ser possível estimar a massa incorporada à nanopartícula de sílica, isto não foi alcançado devido ao erro envolvido neste caso, visto que os grupos silanóis da superfície da nanopartícula de sílica começam a se condensar a altas temperaturas, sendo tal perda registrada na curva termogravimétrica da nanopartícula de sílica não modificada.

Figura 15 – Termogramas das nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação



Fonte: O Autor, 2018

Percebe-se que a perda de massa ocorre até 600°C e que o maior percentual de massa perdida ocorre na faixa compreendida entre 200 e 600°C, para as três amostras (Tabela 2). Porém, mesmo não sendo uma análise utilizada para fins quantitativos, nota-se que a modificação realizada com C8 apresentou maior perda de massa total que a partícula modificada com C16. Se considerarmos apenas a massa perdida no intervalo de 200 a 600°C como a massa equivalente à degradação das cadeias carbônicas, pode-se afirmar que existe uma maior quantidade de grupos octila que grupos hexadecila recobrindo as nanopartículas modificadas.

Tabela 2 – Perda de massa observada durante análise termogravimétrica para as nanopartículas com e sem modificação

Nanopartículas	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
NPSi	50 - 120 / 200 - 600	1,86 / 4,09
NPSi-C <sub>8</sub>	50 - 120 / 200 - 600	1,62 / 6,32
NPSi-C <sub>16</sub>	50 - 120 / 200 - 600	0,6 / 6,68

Fonte: O Autor, 2018

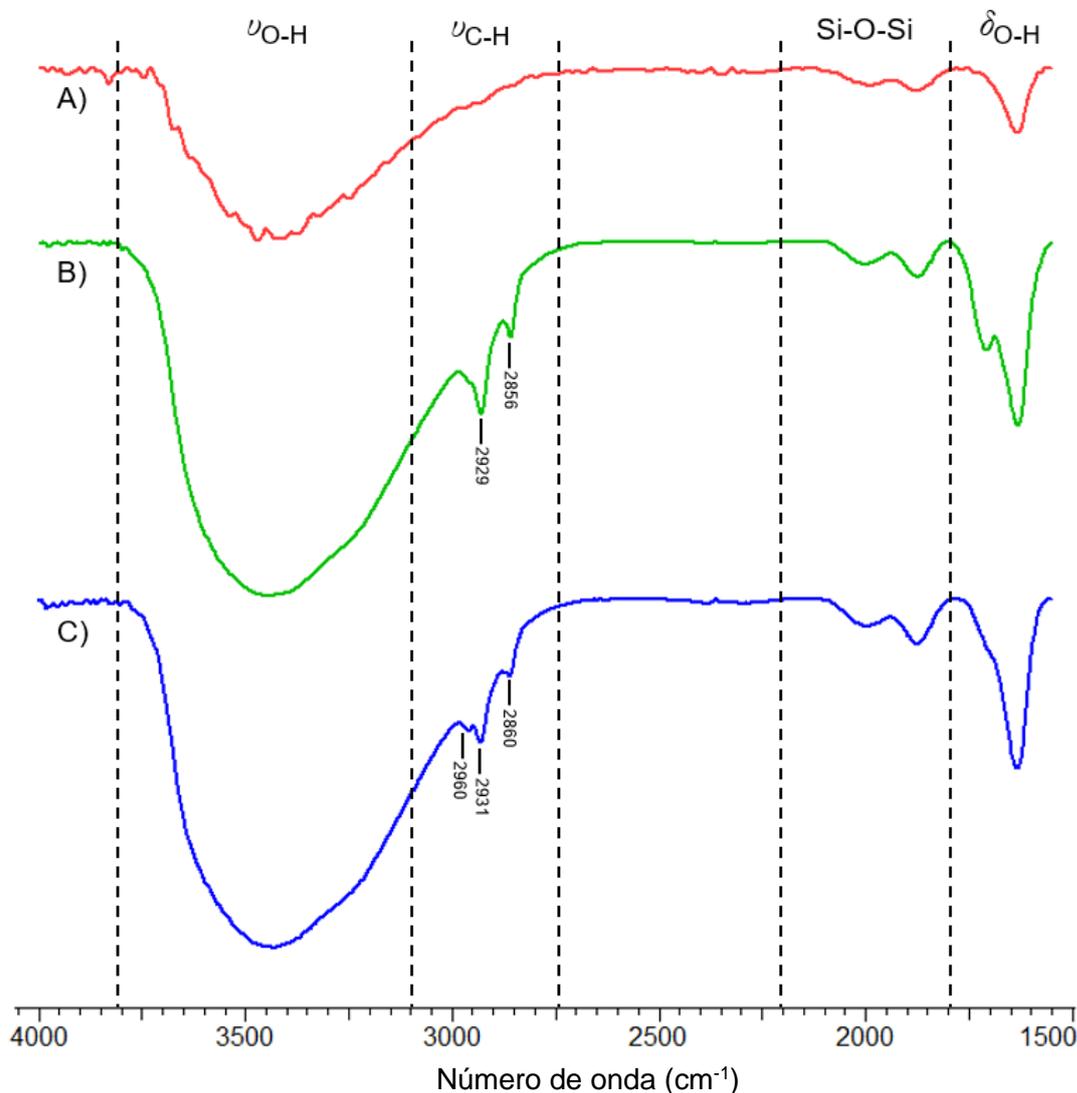
Pode-se concluir desta análise que houve, portanto, modificação química da superfície das nanopartículas tratadas com alcoxisilanos, visto que a perda de massa observada nos materiais que sofreram modificação é superior às sofridas pelo nanomaterial não modificado.

#### 4.1.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O processo de caracterização dos nanomateriais funcionalizados seguiu com a análise espectroscópica através da absorção da energia compreendida na região do infravermelho. Com isto, pretende-se identificar as vibrações oriundas dos grupos funcionais ancorados à superfície da nanopartícula de sílica.

Os espectros de absorção no infravermelho das partículas de sílica apresentam uma banda larga, com um pico de valor máximo em cerca de 3400 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento da ligação O-H da água, adsorvida na sílica, e dos grupos silanóis da superfície do nanomaterial (Figura 16). A presença desta banda é comum a todas as nanopartículas, assim como duas bandas que surgem entre 2100 e 1800 cm<sup>-1</sup> que representam as vibrações do esqueleto da sílica (Si-O-Si). Outra banda comum a todas as amostras surge em cerca de 1630 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à deformação das ligações O-H das moléculas de água fisissorvidas (YONG et al., 2014).

Figura 16 – Espectros de absorção no infravermelho das nanopartículas de sílica. **A)** NPSi **B)** NPSi-C<sub>8</sub> e **C)** NPSi-C<sub>16</sub>



Fonte: O Autor, 2018

No entanto, percebe-se nas partículas silanizadas o aparecimento de picos no intervalo entre 3000 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Estes picos correspondem ao estiramento assimétrico de grupos metila ( $\text{CH}_3$ -), detectado em torno de 2960  $\text{cm}^{-1}$  bem como ao estiramento simétrico que ocorre a 2860  $\text{cm}^{-1}$ . Para o grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), o estiramento assimétrico é observado em 2930  $\text{cm}^{-1}$  e o estiramento simétrico no comprimento de onda próximo a 2850  $\text{cm}^{-1}$  (VIDAL et al., 1987; YILDIRIM et al., 2016). Logo, estes sinais confirmam também a modificação da sílica com os alcoxisilanos.

A região de comprimento de onda abaixo de  $1550\text{ cm}^{-1}$  não foi exibida nos espectros para auxiliar na identificação das vibrações características dos grupos funcionais enxertados na superfície da sílica, haja vista que as bandas de absorção apresentadas para comprimentos de onda abaixo de  $1550\text{ cm}^{-1}$  são inerentes a todas as nanopartículas analisadas já que são ocasionadas pelas interações da estrutura da própria nanopartícula de sílica.

#### 4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido

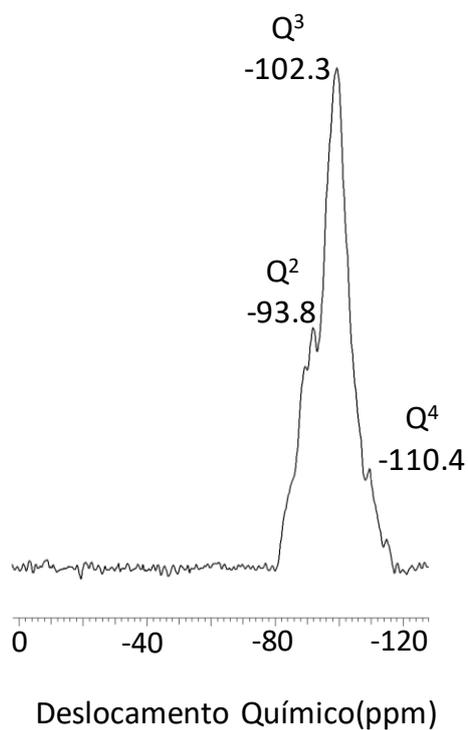
Os espectros obtidos por ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram utilizados para confirmar a alteração química ocorrida na superfície da sílica bem como na estrutura molecular dos alcóxissilanos após a reação de modificação.

A condensação da sílica com alcóxissilanos gera como subprodutos moléculas de etanol, para a reação com o  $\text{C}_8$ , e de metanol, para a reação com  $\text{C}_{16}$ . Como os subprodutos são removidos após o processo de lavagem, o que se espera é que não estejam presentes nas amostras analisadas.

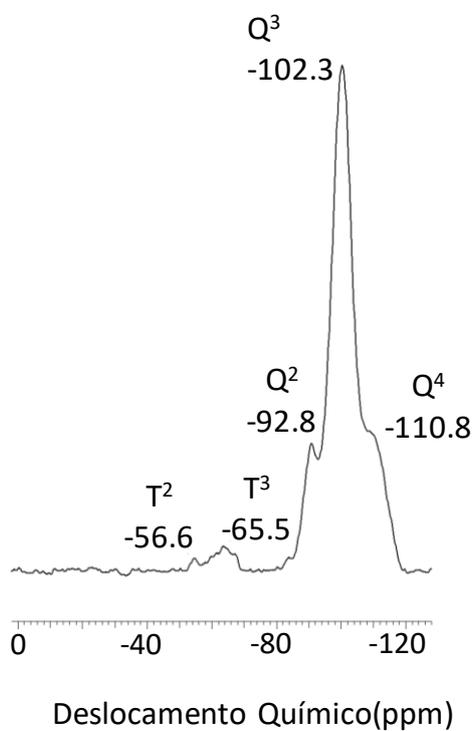
Em contrapartida, a superfície da sílica também sofre alterações; os grupos silanóis livres presentes na superfície são passíveis de reagir com os alcóxissilanos e ao fim da reação ter-se-á enxertado na superfície da sílica uma nova estrutura que também possua em sua cadeia átomos de Si. Sendo assim, espera-se observar bandas de deslocamento químico que nos permitam afirmar a presença na amostra destas novas estruturas (NI et al., 2012; YANG et al., 2016; YONG et al., 2014).

O espectro de RMN da sílica sem modificar apresentou apenas as bandas características que ocorrem em  $-92\text{ ppm}$  ( $\text{Q}_2$ ),  $-102\text{ ppm}$  ( $\text{Q}_3$ ) e  $-111\text{ ppm}$  ( $\text{Q}_4$ ), referentes aos deslocamentos provocados por átomos de silício com silanóis geminais, átomos com grupo silanol livre e grupo siloxano, respectivamente (Figura 17).

A análise do espectro das nanopartículas de sílica modificada com  $\text{C}_8$  indica a ocorrência de novos deslocamentos químicos, reforçando a ocorrência das alterações superficiais desejadas (Figura 18). Como é possível notar, dois novos deslocamentos químicos passam a ocorrer em  $-57\text{ ppm}$  ( $\text{T}_2$ ) e em  $-66\text{ ppm}$  ( $\text{T}_3$ ). Estes dois novos deslocamentos correspondem, respectivamente, aos átomos de silício dos alcóxissilanos ligados covalentemente à superfície da sílica por meio da reação de dois grupos alcóxi ( $\text{T}_2$ ) ou através da reação dos três grupos alcóxi ( $\text{T}_3$ ).

Figura 17 – Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CPMAS para NPSi

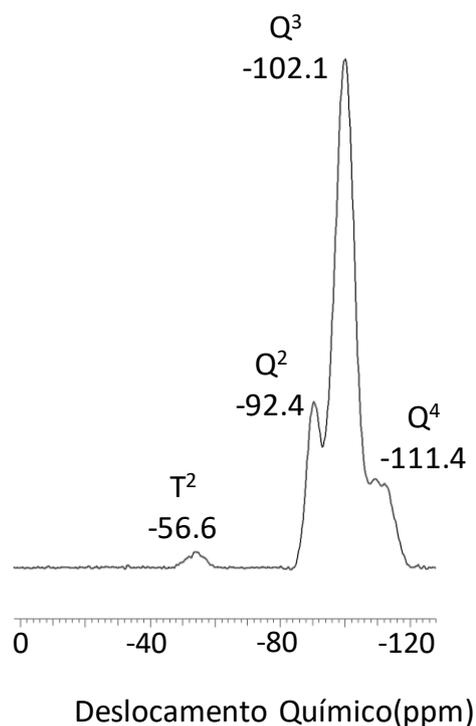
Fonte: O Autor, 2018

Figura 18 – Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CPMAS para NPSi-C<sub>8</sub>

Fonte: O Autor, 2018

Observou-se também alteração no espectro da amostra que continha as nanopartículas modificadas com C<sub>16</sub>. Novamente foi possível observar o deslocamento químico provocado por átomos de Si do agente silanizante ligados covalentemente à superfície da sílica através de dois grupos alcóxi (T<sub>2</sub>) (Figura 19).

Figura 19 – Espectro de RMN <sup>29</sup>Si CPMAS para NPSi-C<sub>16</sub>



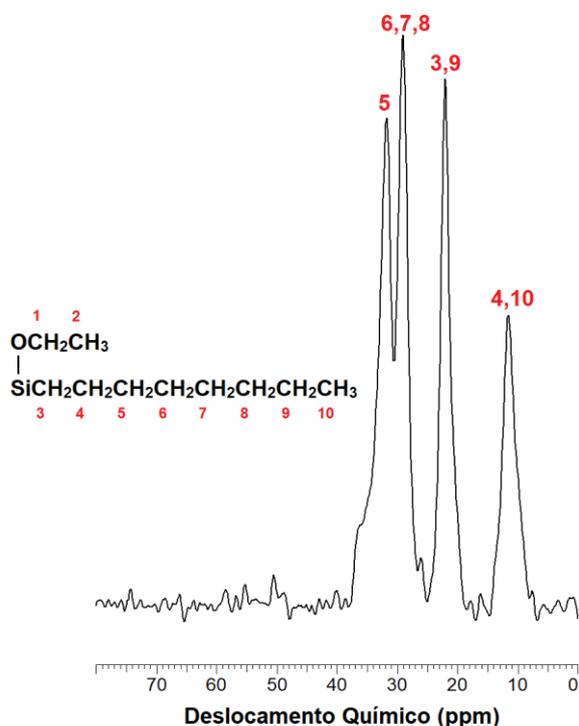
Fonte: O Autor, 2018

O fato dos grupos de saída dos alcóxissilanos utilizados como agentes modificadores terem em suas estruturas átomos de carbono, permite diferenciar através do espectro de RMN de <sup>13</sup>C as alterações ocorridas por meio dos deslocamentos químicos apresentados.

A análise do espectro da NPSi-C<sub>8</sub> aponta os deslocamentos químicos específicos dos átomos de carbono pertencentes à cadeia carbônica do alcóxissilano. Tais átomos foram numerados de 1 a 10. Os átomos 1 e 2 são pertencentes aos grupos etóxi presentes na estrutura da molécula do alcóxissilano e os átomos numerados de 3 a 10 fazem parte da cadeia alquílica. Como é possível notar, não se observam deslocamentos químicos provocados pelos átomos 1 e 2, haja vista que estes gerariam deslocamentos químicos em 17 ppm (C<sub>2</sub>) e 59 ppm (C<sub>3</sub>) (YONG et al., 2014). Sendo assim, pode-se dizer que o sinal

gerado sob a forma de deslocamento químico para estes dois átomos não foi observado, apontando a eliminação do grupo de saída sob a forma de moléculas de etanol (Figura 20).

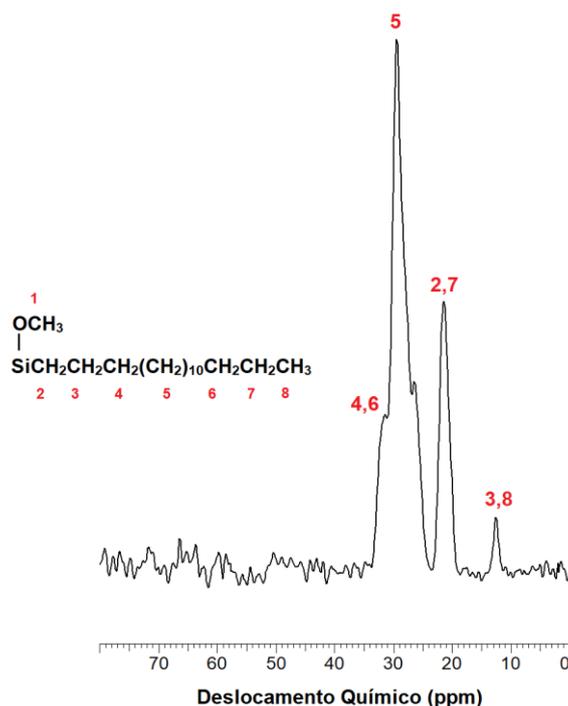
Figura 20 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPTOSS para NPSi-C<sub>8</sub>



Fonte: O Autor, 2018

Por fim, analisando o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra de NPSi-C<sub>16</sub> podemos também afirmar que o sinal provocado pelo C1, pertencente ao grupo metóxi, não é observado, sendo nítidos apenas os sinais gerados pelos deslocamentos químicos dos carbonos que compõem a cadeia alquílica do agente de substituição (Figura 21).

Portanto, a partir da técnica de ressonância magnética nuclear foi possível observar alterações nos espectros para núcleos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  através de deslocamentos químicos específicos, evidenciando que houve sim modificação superficial das nanopartículas de sílica.

Figura 21 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  CPTOSS para NPSi-C $_{16}$ 

Fonte: O Autor, 2018

#### 4.1.5. Análise Elementar

A estimativa do grau de recobrimento e funcionalização das nanopartículas ficou por conta da análise do carbono elementar. Esta análise nos fornece uma determinação semi-quantitativa das modificações realizadas nas superfícies das partículas.

Para efeito de cálculo foi considerado que todo o carbono detectado pelo método era proveniente dos modificadores ancorados após a reação com os grupos silanóis da sílica. Tal consideração é razoável haja vista que a análise elementar da nanopartícula de sílica sem modificação não conseguiu determinar teor de carbono acima do limite de detecção do aparelho, ou seja, o teor de carbono foi inferior a 0,3%. Os resultados de carbono elementar das amostras foram usados para estimar a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície da nanopartícula ( $N_f$ ) usando a seguinte fórmula descrita na Eq. (15).

$$N_f = \frac{10 \times P_i}{M_i \times N_i} \quad \text{Eq. (15)}$$

Para o cálculo é empregado o percentual do elemento ( $P_i$ ), a massa atômica do elemento ( $M_i$ ) e o número de átomos do elemento na estrutura atracada ( $N_i$ ). Vale salientar que o C<sub>16</sub> possui dezesseis átomos de carbono no grupo alquílico e mais três grupos metóxi, dos quais durante a reação de modificação apenas dois reagiram com os silanóis da sílica. Portanto o  $N_i$  para o C<sub>16</sub> é igual a dezessete. No caso do C<sub>8</sub>, ele possui oito átomos de carbono no grupo alquílico e mais três grupos etóxi, sendo considerado que apenas dois destes reagem com os silanóis da sílica. Neste caso, o  $N_i$  do C<sub>8</sub> é dez.

Um outro parâmetro considerado foi o grau de recobrimento da partícula ( $\alpha_{RP}$ ), representado na Eq. (16). Para tanto, utilizou-se novamente o percentual de carbono obtido nas análises elementares ( $P_i$ ); o número de carbonos presente na molécula atracada ( $N_i$ ), que para o C<sub>16</sub> é dezessete e para o C<sub>8</sub> é igual a dez; a massa molar da molécula ligada ( $M_L$ ), lembrando que para realização do cálculo deve-se considerar a massa molar resultante após a síntese; o número de grupamentos reativos da molécula ligada ( $n_x$ ), que para ambos os agentes silanizantes é igual a dois, e, por fim, a área específica da nanopartícula de sílica pura ( $S_{BET}$ ), que é igual a 175 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BUSZEWSKI et al., 2012; JAĆKOWSKA; BOCIAN; BUSZEWSKI, 2012; LI, 2004; SANDOVAL, 1999).

$$\alpha_{RP} = \frac{10^6 \times P_i}{1200 \times N_i - P_i(M_L - n_x)} \times \frac{1}{S_{BET}} \quad \text{Eq. (16)}$$

Com os resultados do grau de recobrimento da partícula é possível fazer uma comparação e obter uma estimativa do grau de modificação superficial, de acordo com a Eq. (17). Este valor é uma analogia com o valor teórico máximo de grupos silanóis livres presentes na nanopartícula de sílica, que é estimado em 8,3  $\mu\text{mol m}^{-2}$  (ZHURAVLEV, 2000).

$$\text{Grau de modificação (\%)} = \frac{\alpha_{RP}}{\alpha_{Max}} \times 100 \quad \text{Eq. (17)}$$

Observa-se, com base nos resultados obtidos, a presença de carbono nas amostras de nanopartícula de sílica modificada com C<sub>8</sub> e C<sub>16</sub> (Tabela 3). O grau de modificação das partículas modificadas com o C<sub>8</sub> foi estimado em aproximadamente 14% enquanto que o material funcionalizado com C<sub>16</sub> teve o grau de modificação estimado em 11%. Em estudo similar, o grau de modificação encontrado para a reação de modificação com C<sub>16</sub> foi inferior a 5% (BELEÑO, 2017), porém os métodos de modificação diferem-se na razão de agente

silanizante em relação à massa de nanopartículas além da inclusão de uma etapa de destilação para remoção dos subprodutos da modificação.

Tabela 3 – Análise elementar de carbono das nanopartículas de sílica e estimativa do grau de recobrimento dos nanomateriais modificados

Nanopartícula	% C	N <sub>f</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	α (μmol m <sup>-2</sup> )	Grau de Modificação (%)
NPSi	< 0,3	-	-	-
NPSi-C <sub>8</sub>	2,30	0,19	1,15	14%
NPSi-C <sub>16</sub>	3,02	0,15	0,88	11%

Fonte: O Autor, 2018

Deste modo, podemos afirmar que as nanopartículas modificadas apresentaram um grau de modificação relativamente baixo, porém superior ao já reportado na literatura. Este resultado evidencia a eficiência da modificação introduzida no procedimento experimental da literatura, extraindo-se parte do solvente e subprodutos e adicionando-se uma segunda alíquota de agente silanizante, para deslocar o equilíbrio à formação dos produtos. No entanto, devido à natureza deste estudo, não era objetivo obter altos graus de modificação, pois assim sendo, tais nanopartículas se tornariam altamente hidrofóbicas, tendendo a aglomerar e formar estruturas de diâmetros maiores que posteriormente tenderiam a se depositar nos canais da rocha reservatório.

Portanto, o grau de modificação obtido foi satisfatório, visto que assim as nanopartículas modificadas passaram a apresentar em suas superfícies grupos aquila capazes de aumentar a capacidade das partículas de adsorver surfactantes, sem estimular a agregação das mesmas em solução aquosa.

#### 4.1.6. Determinação do Diâmetro Hidrodinâmico em Suspensão Aquosa

A última análise considerada para a caracterização das nanopartículas é a distribuição do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica dispersas em água e o tamanho médio dos agregados em dispersões aquosas mediante a técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS).

A obtenção do tamanho médio das partículas em suspensão aquosa nos permite estimar o potencial das mesmas para uso em recuperação avançada de petróleo, já que o tamanho dos aglomerados formados não pode ser maior que o tamanho médio de poros da rocha reservatório, para evitar o entupimento dos mesmos. Enquanto se estima que a distribuição da garganta do poro de rochas areníticas varia entre 100 a 1000 nm (NELSON, 2009), para rochas carbonáticas esta distribuição de tamanho de poro está compreendida entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$  (MEDINA; MASTALERZ; RUPP, 2017).

Após dispersas em água por 30 min em banho ultrassônico, as nanopartículas de sílica não modificadas apresentaram tamanho médio de 143 nm (Tabela 4). Seguindo o mesmo procedimento, as nanopartículas modificadas com  $\text{C}_{16}$  apresentaram diâmetro médio de 200 nm enquanto que o nanomaterial modificado com  $\text{C}_8$  teve seu diâmetro médio estimado em 206 nm, ou seja, ambas as modificações contribuíram para o aumento do diâmetro médio das nanopartículas e possuem valores praticamente iguais, considerados os desvios de ambas as medidas. O aumento do diâmetro hidrodinâmico correspondente a aproximadamente 40% para a NPSi- $\text{C}_{16}$  e de 44% para a NPSi- $\text{C}_8$  confirma as modificações realizadas, ao mesmo tempo não inviabiliza a sua utilização em dispersões aquosas.

Tabela 4 – Diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta das nanopartículas de sílica com e sem modificação, em água deionizada e solução aquosa de SDS

	Água Deionizada		Sol. SDS 10 mM	
	Diâmetro Médio (nm)	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro Médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
<b>NPSi</b>	143 $\pm$ 5	-29,5 $\pm$ 0,3	87 $\pm$ 6	-25,0 $\pm$ 0,5
<b>NPSi-<math>\text{C}_8</math></b>	206 $\pm$ 3	-20,7 $\pm$ 0,6	134 $\pm$ 8	-31,4 $\pm$ 0,2
<b>NPSi-<math>\text{C}_{16}</math></b>	200 $\pm$ 2	-22,7 $\pm$ 0,2	180 $\pm$ 18	-33,4 $\pm$ 0,3

Fonte: O Autor, 2018

Este resultado foi confirmado nas medidas do potencial zeta, apresentadas também na Tabela 4. As NPSi mostraram um potencial zeta de -29,5 mV, possivelmente devido ao maior número de grupos silanóis livres na superfície, comparadas às nanopartículas modificadas. No caso destas últimas, as NPSi- $\text{C}_8$  e NPSi- $\text{C}_{16}$  apresentaram valores do potencial iguais a -20,7 e -22,7 mV, respectivamente. Portanto, a modificação superficial não apenas fez com que as

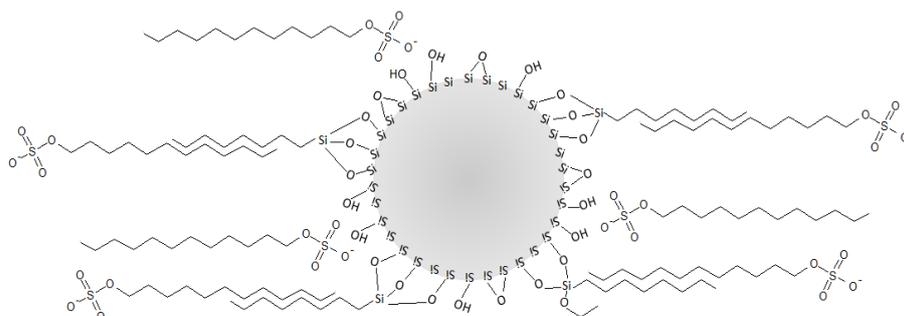
partículas se tornassem mais hidrofóbicas como também reduziu o potencial zeta das partículas devido à inserção das cadeias alquila (menos silanóis livres).

Já em soluções aquosas de SDS, todas as partículas analisadas apresentaram redução do tamanho médio, devido a uma maior dispersão (Anexo 7.1). As nanopartículas modificadas com C<sub>16</sub> foram as que apresentaram menor variação, com a diminuição de apenas 10% com relação ao diâmetro observado em água deionizada, passando a medir 180 nm, em média. A NPSi e a NPSi-C<sub>8</sub> apresentaram variações similares, em torno de 35%, passando a medir 87 e 134 nm, respectivamente.

O efeito mais interessante é observado na variação do potencial zeta quando as nanopartículas são suspensas em solução aquosa de SDS. O potencial zeta das nanopartículas modificadas sofre redução para -31,4 mV para as NPSi-C<sub>8</sub> e -33,4 mV para as NPSi-C<sub>16</sub>, enquanto que as nanopartículas de sílica sem modificação sofrem efeito contrário, com um ligeiro aumento do potencial (-25,0 mV).

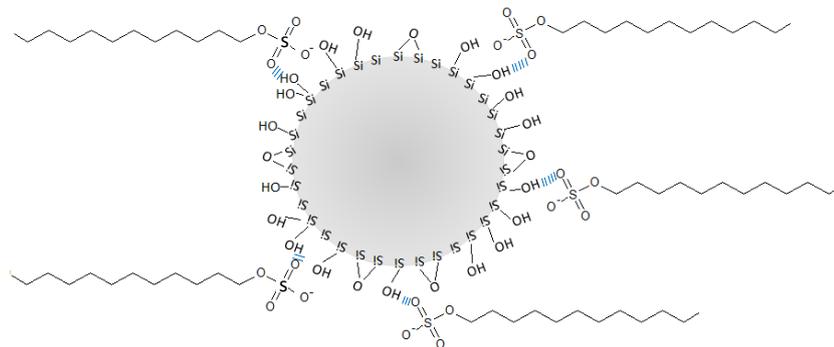
Isto evidencia que o processo de adsorção do surfactante sobre a superfície das nanopartículas modificadas é diferente do processo que ocorre com as nanopartículas de sílica sem modificação, pois acredita-se que a orientação do surfactante adsorvido nas nanopartículas modificadas faz com que a parte polar do SDS seja direcionada para o exterior (Figura 22), haja vista que as moléculas de surfactante interagirão majoritariamente por meio de forças hidrofóbicas com as cadeias alquílicas substituintes. Já nas NPSi o processo de adsorção ocorre apenas por meio de formação de ligações hidrogênio entre a parte polar do surfactante e os silanóis da sílica (Figura 23), diminuindo assim a carga superficial das partículas.

Figura 22 – Orientação as moléculas surfactantes sobre a superfície da nanopartícula de sílica modificada com alcoxisilanos



Fonte: O Autor, 2018

Figura 23 – Orientação de moléculas surfactantes sobre a superfície da nanopartícula de sílica sem modificação



Fonte: O Autor, 2018

Logo, tem-se que a reação de modificação utilizada permitiu a modificação da natureza da superfície das nanopartículas de sílica de forma tal que embora fossem inseridas cadeias carbônicas contendo oito e dezesseis átomos de carbono, as partículas continuaram a apresentar boa dispersibilidade em solução aquosa, sem ocorrer a formação de agregados maiores, e mantendo uma carga superficial apropriada para evitar a aglomeração.

## 4.2. Adsorção de Surfactantes Sobre a Superfície de Sólidos

Este tópico tratará dos ensaios de adsorção envolvendo as nanopartículas de sílica bem como ensaios envolvendo a adsorção em meio poroso não consolidado. Assim, tem-se uma averiguação do processo de adsorção das moléculas de surfactante sobre a superfície das nanopartículas visando seu uso como nanocarreadores de surfactantes para EOR.

### 4.2.1. Ensaios Estáticos de Adsorção

Visto que por meio dos ensaios de caracterização foi possível comprovar a modificação superficial dos materiais, este trabalho prosseguiu com a avaliação do processo de adsorção, por meio da dosagem de surfactante presente no líquido sobrenadante, após o processo de centrifugação.

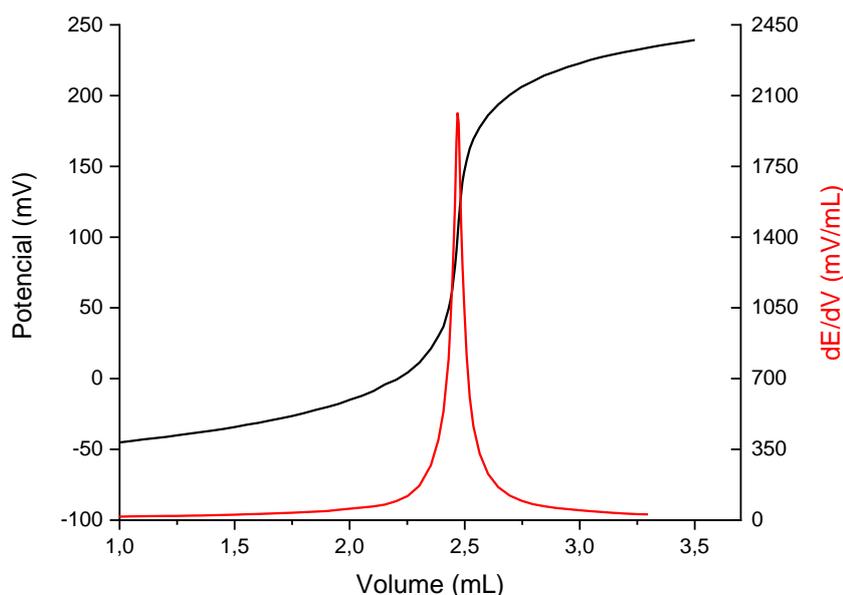
Os ensaios de adsorção foram conduzidos de modo que as nanopartículas de sílica pudessem interagir com a solução de surfactante e potencializar a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do material. Para isso, foi adotado o método estático, no qual 300 mg das nanopartículas foram adicionados

em um frasco cônico e sobre este material foram adicionados 150 mL de solução de surfactante SDS na concentração de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  (acima da CMC do surfactante).

Após preparadas, as amostras foram agitadas em *shaker* orbital por 24 h a 200 rpm e, encerrado este período, alíquotas de 10 mL das amostras foram centrifugadas a 4500 rpm pelo período de 10 min. A diferença entre a concentração da solução inicial de SDS e a quantidade de surfactante remanescente no sobrenadante após o término do ensaio permitiu determinar a quantidade de surfactante adsorvido na superfície de cada nanomaterial.

O procedimento considerado para determinar a concentração de SDS no sobrenadante foi o método da titulação potenciométrica. Nesta técnica utiliza-se um titulante de carga oposta à do surfactante; para este estudo foi utilizado o CPC na concentração de  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ . Por se tratar de duas moléculas de peso molecular relativamente alto e cadeias carbônicas longas, ao interagirem formam um par-iônico insolúvel em água que faz com que ocorra a precipitação do material que se deseja determinar a concentração. O ponto onde ocorre o rápido aumento do potencial elétrico da solução, e onde o valor da 1ª derivada é máximo, tem-se o ponto de equivalência da titulação. O volume equivalente de titulante requerido até atingir este ponto permite o cálculo da concentração do titulado (Figura 24).

Figura 24 – Titulação potenciométrica de sobrenadante de amostra de NPSi tratada com SDS



Fonte: O Autor, 2018

Conforme exposto, as nanopartículas de sílica sem modificação adsorveram 24,88 mg do surfactante SDS para cada grama de nanopartícula presente no ensaio (Tabela 5). Já as nanopartículas de sílica modificadas apresentaram desempenho superior ao exibido pelas nanopartículas de sílica sem modificação. O nanomaterial que teve enxertado em sua superfície o grupo C<sub>16</sub> passou a adsorver 45,65 mg de surfactante para cada grama de nanopartícula (um incremento de 83%). Já as nanopartículas modificadas com C<sub>8</sub> exibiram o melhor desempenho para as condições do ensaio, passando a adsorver 55,63 mg de SDS para cada grama de sílica adicionada, aumento de 124% na quantidade de surfactante adsorvido sobre a superfície do material quando comparado com a da nanopartícula de sílica sem modificação.

Tabela 5 – Concentração de surfactante adsorvido em amostras de nanopartículas de sílica com e sem modificação em solução de SDS em água deionizada e salmoura

	Água Deionizada		Água do Mar Artificial	
	Conc. Adsorvida (mol L <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mg g <sup>-1</sup> )	Conc. Adsorvida (mol L <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mg g <sup>-1</sup> )
<b>NPSi</b>	1,9 ± 0,4 x 10 <sup>-4</sup>	25 ± 6	3,7 ± 0,3 x 10 <sup>-4</sup>	52 ± 4
<b>NPSi-C<sub>8</sub></b>	3,8 ± 0,3 x 10 <sup>-4</sup>	56 ± 4	3,83 ± 0,05 x 10 <sup>-3</sup>	603 ± 7
<b>NPSi-C<sub>16</sub></b>	3,2 ± 0,2 x 10 <sup>-4</sup>	46 ± 3	2,88 ± 0,08 x 10 <sup>-3</sup>	415 ± 11

Fonte: O Autor, 2018

Deste modo, tem-se que as nanopartículas que tiveram suas superfícies modificadas apresentaram resultado superior ao obtido com o nanomaterial sem modificação. Tal comportamento é importantíssimo para a aplicação desejada neste estudo, pois é o que se espera de um nanocarreador.

Estudou-se também o comportamento destas nanopartículas em suspensão salina com composição similar à da água do mar. Para tanto, permitiu-se que as nanopartículas ficassem sob agitação em uma solução salina de SDS por 24 h a 25°C, nas mesmas condições em que foram realizados os ensaios com água deionizada. Após o término do período de 24 h, alíquotas de 10 mL foram centrifugadas e o sobrenadante foi utilizado para dosar o teor de SDS, bem como a quantidade do surfactante adsorvido.

Os resultados indicam que a salinidade de modo geral potencializa a capacidade adsortiva das nanopartículas. Até mesmo as NPSi apresentaram aumento de 110% quando comparado com seu desempenho em água deionizada.

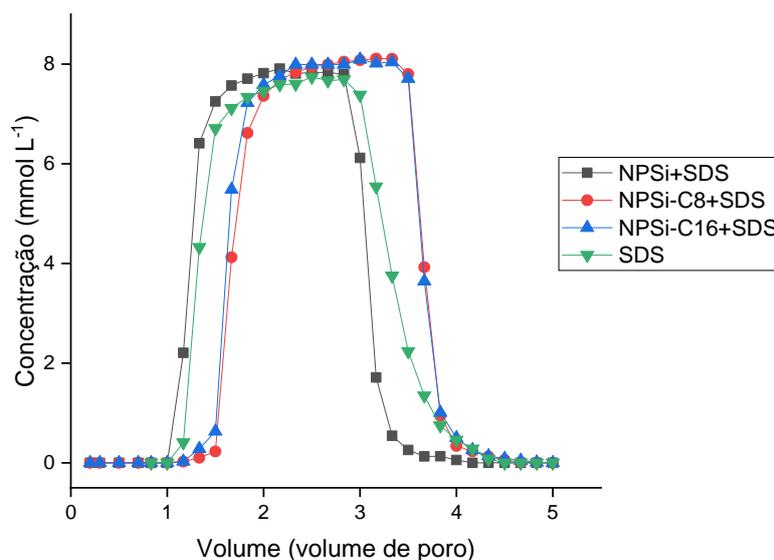
Mesmo assim, estas se comportam de modo bem inferior quando comparadas às nanopartículas modificadas, sob esta nova condição. Novamente as NPSi-C<sub>8</sub> mostram melhor desempenho entre as partículas estudadas, sendo o teor de SDS adsorvido sobre a superfície das nanopartículas cerca de 11x superior nas dispersões em salmoura, enquanto que para as NPSi-C<sub>16</sub> o aumento foi de 9x em comparação às NPSi.

#### 4.2.2. Ensaios Dinâmicos de Adsorção

Os ensaios de adsorção em meio poroso foram realizados para verificar quão efetivas as nanopartículas modificadas de sílica são na prevenção da adsorção de moléculas de surfactante na superfície da rocha, algo de extrema importância para a aplicação como nanocarreador para EOR.

Portanto, as alíquotas coletadas permitiram traçar a curva de recuperação do surfactante injetado e a partir destes valores determinar a quantidade de surfactante perdido no meio poroso não consolidado. Pelos resultados expostos Figura 25, nota-se que as concentrações de surfactante determinadas nas alíquotas recolhidas foram superiores para as NPSi-C<sub>8</sub> e NPSi-C<sub>16</sub> quando comparadas com a NPSi e com o ensaio que continha apenas SDS.

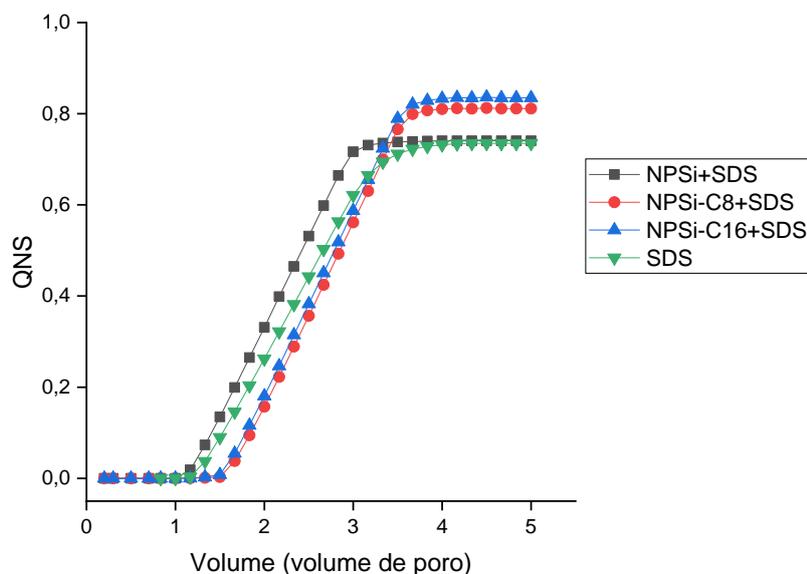
Figura 25 – Curva de concentração de SDS obtida nas alíquotas recolhidas na saída do meio poroso não consolidado, das suspensões de nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação a 25°C em meio aquoso



Fonte: O Autor, 2018

Ao calcular a quantidade normalizada de surfactante (QNS) foi possível traçar o comportamento da injeção das nanopartículas tratadas com SDS e comparar os resultados obtidos (Figura 26). Assim, é notório que no ensaio contendo a NPSi-C<sub>16</sub> existe maior recuperação do SDS injetado, sendo que a NPSi-C<sub>8</sub> apresentou resultado bem próximo. No entanto, percebe-se que ao fim da coleta de 5 volumes de poros, a concentração de SDS recuperado no ensaio contendo a nanopartícula sem modificação é pouco maior que o encontrado no ensaio com SDS apenas.

Figura 26 – Quantidade normalizada de surfactante (QNS) obtida nas alíquotas recolhidas durante ensaios dinâmicos de adsorção em meio poroso não consolidado de nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação a 25°C em meio aquoso



Fonte: O Autor, 2018

Desta forma, os resultados foram agrupados de modo que fosse possível comparar o desempenho das nanopartículas (Tabela 6). Ao serem confrontadas com o ensaio contendo apenas SDS, a NPSi possui a capacidade de reduzir a adsorção do SDS em 9,5%, a NPSi-C<sub>8</sub> reduziu em 35,0% e a NPSi-C<sub>16</sub> preveniu a adsorção de 43,5% de moléculas de surfactante. Dentre as nanopartículas, a NPSi-C<sub>16</sub> apresentou o melhor desempenho (0,2183 mg de SDS por g de rocha), as NPSi-C<sub>8</sub> apresentaram adsorção de SDS 14,5% superior (0,2507 mg de SDS

por g de rocha) e a NPSi adsorvendo 59,9% (0,3491 mg de SDS por g de rocha) mais surfactante que a melhor nanopartícula modificada.

Tabela 6 – Concentração de surfactante adsorvido em meio poroso após injeção de suspensão de nanopartículas modificadas e sem modificação, tratadas com SDS em meio aquoso a 25°C

	<b>Conc. Adsorvida (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Gamma</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>SDS</b>	2,81 ± 0,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,39 ± 0,01
<b>NPSi</b>	2,54 ± 0,07 x 10 <sup>-3</sup>	0,35 ± 0,01
<b>NPSi-C<sub>8</sub></b>	1,83 ± 0,05 x 10 <sup>-3</sup>	0,25 ± 0,01
<b>NPSi-C<sub>16</sub></b>	1,59 ± 0,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,22 ± 0,01

Fonte: O Autor, 2018

Logo, os ensaios de adsorção em meio poroso não consolidado corroboram com mais um aspecto exigido para que as nanopartículas deste estudo atuem como nanocarreadores, haja vista que as nanopartículas modificadas apresentam resultado superior à nanopartícula de sílica sem modificação, exibindo resultados que minimizaram em até 43,5% a adsorção do surfactante injetado como no caso da NPSi-C<sub>16</sub> e em 35,0% para a NPSi-C<sub>8</sub>, reduzindo a perda de material adsorvido na superfície da rocha arenítica testada, quando confrontadas com o resultado apresentado pela NPSi.

### **4.3. Dessorção dos Surfactantes Retidos Sobre as Superfícies das Nanopartículas**

Uma outra característica desejável em nanocarreadores é a capacidade de transportar o material de interesse ao longo da solução onde ocorre o transporte e somente liberá-lo ao atingir o alvo de interesse. Sendo assim, procedeu-se com os ensaios de liberação para que fosse possível avaliar o processo de dessorção das moléculas de surfactante presentes na superfície dos nanomateriais em meio aquoso, através das medidas de tensão superficial, e na interface água/óleo, por meio das medidas de tensão interfacial.

O processo de adsorção de surfactante na superfície das nanopartículas de sílica modificadas e sem modificação foi o mesmo descrito no item 3.5. Ao fim deste processo, o material foi centrifugado e o líquido sobrenadante descartado.

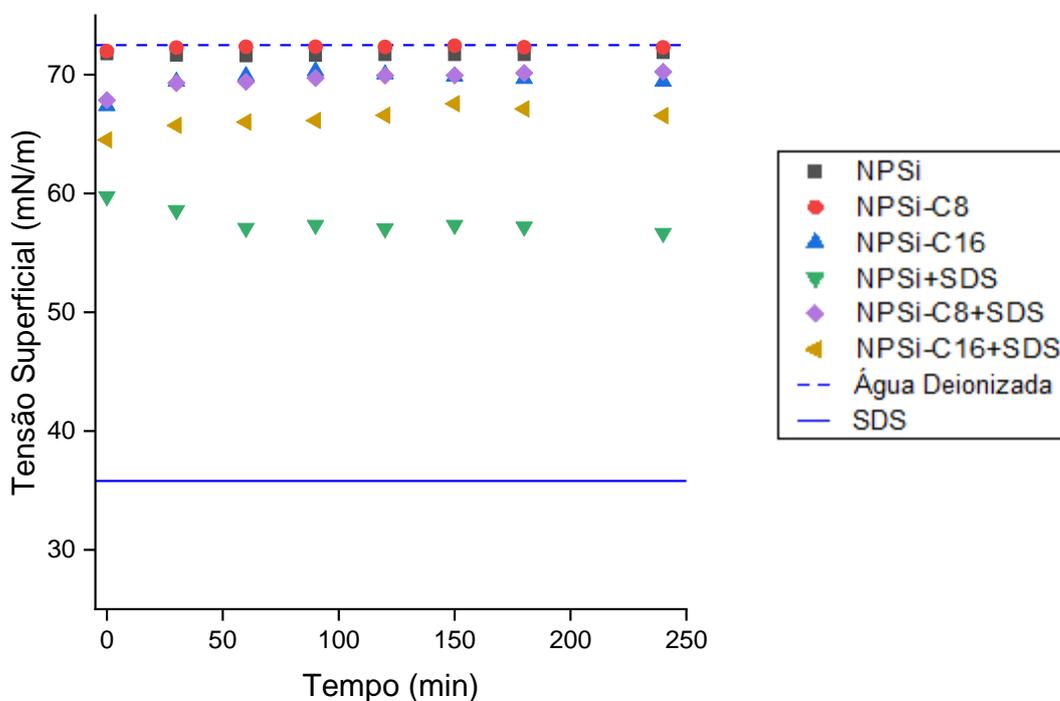
O material decantado após a centrifugação foi então seco a temperatura de 60°C para remoção da umidade por 12 h.

O material seco obtido foi utilizado como base para os ensaios de liberação. Portanto, tais partículas foram redispersas em água deionizada ou água do mar artificial e então foi realizada a medição de variação de tensão superficial.

Primeiramente, foi realizado o monitoramento da tensão superficial com o tempo, em intervalos regulares de 30 min por durante 240 min. Os primeiros ensaios registrados ocorreram em água deionizada na temperatura de 25°C (Figura 27).

Logo, percebeu-se que nas amostras contendo apenas as nanopartículas com e sem modificação e não tratadas com SDS não havia atividade superficial considerável, uma vez que em pouco tempo os sistemas alcançaram o equilíbrio e as tensões registradas eram próximas à tensão superficial da água deionizada, que é representada pela linha tracejada azul (72,5 mN m<sup>-1</sup>). Destas nanopartículas, apenas a modificada com C<sub>16</sub> reduziu levemente a tensão superficial para valor abaixo de 70 mN m<sup>-1</sup>.

Figura 27 – Curvas de tensão superficial de dispersões aquosas a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS.

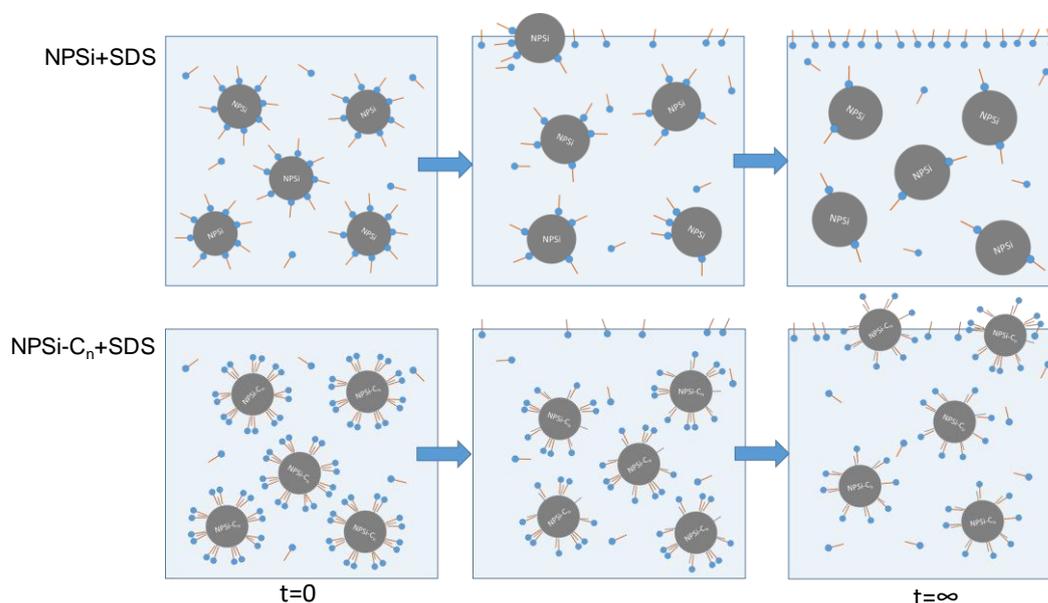


Fonte: O Autor, 2018

Analisando-se os resultados com as amostras contendo nanopartículas tratadas com o surfactante SDS, nota-se que a tensão superficial do sistema contendo nanopartículas de sílica sem modificação foi reduzida a valores próximos a  $56 \text{ mN m}^{-1}$ , enquanto que os sistemas contendo nanopartículas modificadas registraram um decaimento de tensão superficial bem menor, mostrando valores de  $70 \text{ mN m}^{-1}$  para os nanomateriais modificados com  $\text{C}_8$  e  $66 \text{ mN m}^{-1}$  para os modificados com  $\text{C}_{16}$ .

O fato da tensão superficial registrada para o sistema contendo nanopartículas de sílica sem modificação tratadas com SDS ser o menor valor registrado e decair com o tempo pode ser atribuído ao fato dessas nanopartículas de sílica apresentarem uma menor capacidade de reter o surfactante adsorvido na superfície da nanopartícula, liberando-o na solução aquosa e com o passar do tempo estas moléculas de surfactante migram para a superfície do líquido e lá permanecem, deslocando nanopartículas que pudessem estar ocupando aquela área (Figura 28).

Figura 28 – Ilustração do processo de adsorção na superfície de suspensões de nanopartículas de sílica sem modificação (NPSi) e modificadas com alcóxissilanos (NPSi- $\text{C}_n$ ) tratadas com SDS



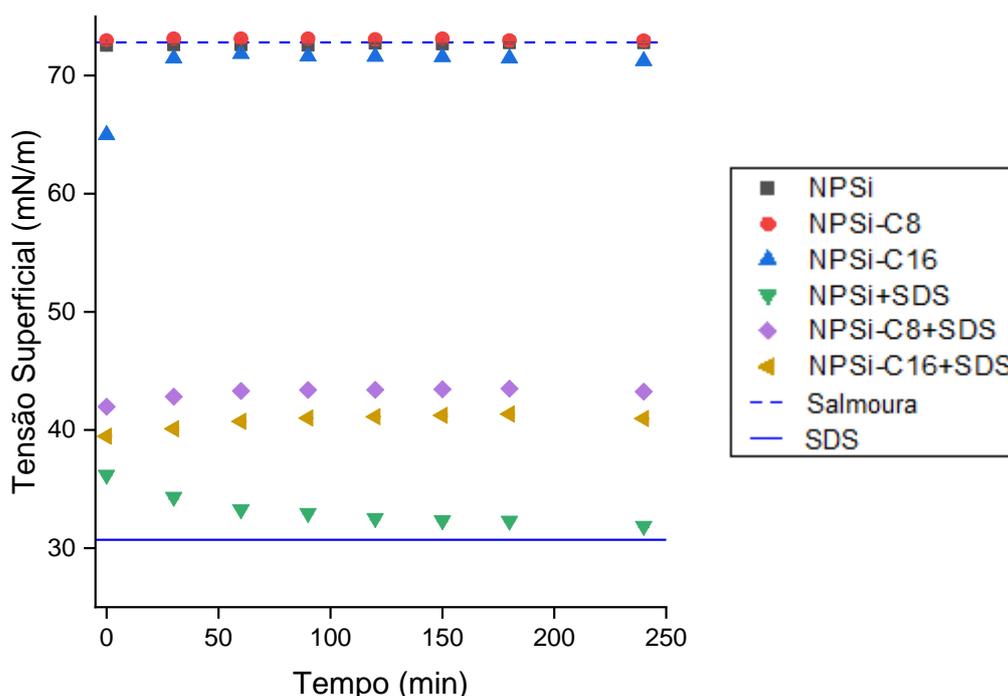
Fonte: O Autor, 2018

Já as nanopartículas modificadas apresentam maior capacidade de retenção do surfactante, o que se reflete em uma diminuição mínima da tensão superficial. O pequeno aumento da tensão superficial que ocorre em ambos os casos após os primeiros 60 min do experimento é característico da migração lenta

das nanopartículas para a interface, sendo as espécies majoritariamente adsorvidas no equilíbrio. Neste sentido é interessante observar que o comportamento das NPSi é diferente, com diminuição da tensão ao longo do tempo, confirmando neste caso uma liberação (dessorção) muito maior das moléculas de surfactante no meio aquoso, as quais migram rapidamente para a superfície substituindo as nanopartículas e reduzindo a tensão interfacial do sistema.

Os experimentos realizados em água de mar artificial mostraram uma dessorção mais expressiva em todos os casos (exceto para as nanopartículas sem SDS), embora as tendências tenham sido semelhantes àsquelas observadas em água deionizada (Figura 29).

Figura 29 – Curvas de tensão superficial de dispersões salinas a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS



Fonte: O Autor, 2018

No caso das NPSi tratadas com SDS, a tensão superficial de equilíbrio foi próxima ao valor registrado para o SDS em solução salina ( $30,7 \text{ mN m}^{-1}$ ), usada como referência e representada pela linha sólida azul. Ou seja, em meio salino tal nanopartícula praticamente libera todo o surfactante adsorvido, o qual passa a ocupar a interface água/ar, deslocando as nanopartículas adsorvidas, as quais passam a se agregar e precipitar no fundo do bquer (observação experimental).

Este resultado indica a fraca interação das moléculas de SDS com os grupos da superfície das nanopartículas sem modificação, a qual está limitada pelas cargas negativas em ambas espécies (nanopartículas e surfactante).

Os ensaios com as nanopartículas modificadas tratadas com SDS em salmoura apresentaram também uma marcada redução inicial da tensão superficial, porém em menor escala quando comparada à observada com as NPSi. Desta forma, tem-se que em meio de alta salinidade (38.000 ppm) as nanopartículas modificadas liberam uma parcela do surfactante adsorvido, porém os nanomateriais ainda retêm grande parte das moléculas. Esta afirmação está fundamentada no valor de equilíbrio alcançado pela tensão superficial ( $\sim 43\text{-}45 \text{ mN m}^{-1}$ ), o qual é representativo de uma interface não saturada com moléculas de SDS. Em correspondência com os resultados obtidos pela técnica de DLS, as nanopartículas modificadas contendo SDS são mantidas dispersas em solução aquosa e não é observada precipitação das mesmas.

Como tais nanopartículas foram idealizadas no intuito de atuarem como nanocarreadoras em EOR químico, optou-se por estudar também o comportamento de tais materiais em contato com a interface salmoura/óleo. Sendo assim, espera-se que as partículas sejam capazes de liberar o surfactante adsorvido na superfície da partícula em presença desta interface, permitindo a redução da tensão interfacial (eficiência de deslocamento).

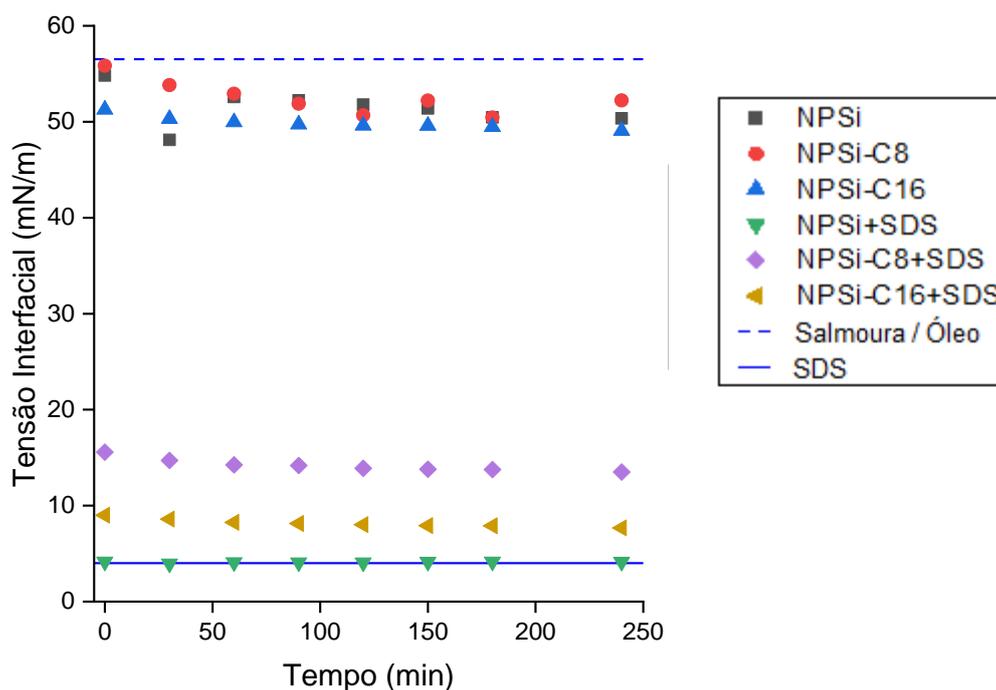
Os ensaios foram realizados utilizando-se óleo mineral como fase oleosa, às temperaturas de 25°C e 55°C. Analisando-se os resultados apresentados (Figura 30), nota-se que os sistemas contendo apenas as nanopartículas de sílica modificadas ou sem modificação apresentaram baixa atividade interfacial, reduzindo a tensão interfacial do sistema para valores pouco abaixo da tensão registrada para o sistema salmoura/óleo, representado pela linha azul tracejada ( $57,3 \text{ mN m}^{-1}$ ). Os sistemas contendo estas nanopartículas passaram a exibir tensão interfacial na faixa de  $50 \text{ mN m}^{-1}$ .

Ao se analisar os resultados para os sistemas de nanopartículas tratadas com SDS, nota-se que as NPSi tratadas com SDS novamente apresentaram a maior redução da tensão interfacial, alcançando valores próximos aos observados para o sistema contendo apenas o surfactante SDS, correspondente à linha sólida azul ( $4,0 \text{ mN/m}$ ).

No entanto, os sistemas com nanopartículas de sílica modificadas com  $C_8$  e  $C_{16}$  também levaram a um abaixamento da tensão interfacial, porém em menor intensidade. Enquanto o sistema com NPSi+SDS reduziu a tensão interfacial para  $4,1 \text{ mN/m}$ , o sistema NPSi- $C_{16}$ +SDS moveu a tensão para  $7,7 \text{ mN/m}$  e o sistema

NPSi-C<sub>8</sub>+SDS moveu a tensão interfacial para valores na faixa de 13,5 mN/m. Ou seja, todas as nanopartículas liberam o surfactante na interface salmoura/óleo mineral (Figura 32), ocorrendo a dessorção total no caso das NPSi. Estes resultados confirmam a pouca interação entre um surfactante aniônico como o SDS e a superfície da sílica sem modificar, visto que ambas espécies contêm cargas negativas que não favorecem esta interação.

Figura 30 – Curvas de tensão interfacial salmoura/óleo a 25°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS



Fonte: O Autor, 2018

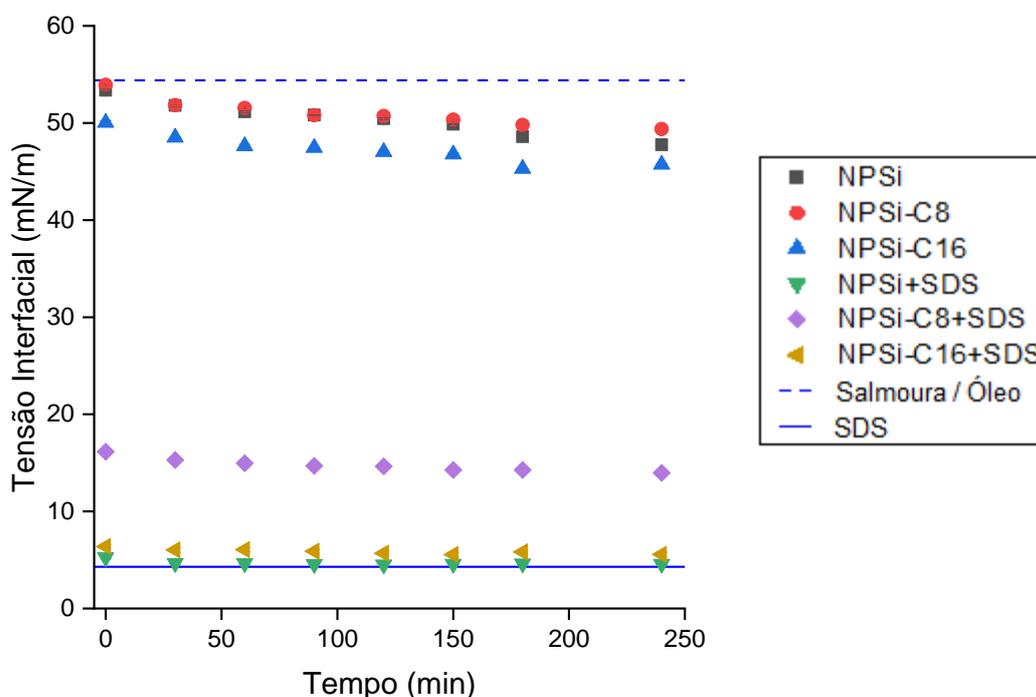
Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura, também de relevância nas aplicações de surfactantes em EOR, foram realizadas medidas de tensão interfacial água/óleo a 55°C, de modo que fosse possível comparar o comportamento com as condições a temperatura ambiente (

Figura 31).

Os resultados dos ensaios contendo apenas as nanopartículas de sílica, sem SDS, mostraram uma redução leve da tensão interfacial, embora mais significativa do que o ensaio a temperatura ambiente (de 54,8 mN m<sup>-1</sup> para valores médios de tensão correspondentes a 48 mN m<sup>-1</sup>). Este resultado pode ser interpretado considerando que o fator limitante da adsorção de nanopartículas na interface a partir de suas dispersões aquosas é a difusão das mesmas através do meio, sendo este processo acelerado com aumento da temperatura.

Já nos ensaios conduzidos com as nanopartículas tratadas com o surfactante SDS, tem-se a redução já observada dos valores de tensão interfacial para todos os casos. Porém, nesta temperatura maior, as nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub> apresentam valores de tensão próximos aos das nanopartículas sem modificação, e ambas coincidem com o valor do sistema contendo apenas o surfactante (4,3 mN/m), indicando a liberação total do surfactante adsorvido na superfície do material. O sistema contendo as nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>8</sub> apresentou comportamento idêntico ao exibido em ensaio realizado na temperatura de 25°C, não sendo afetada a dessorção do surfactante pelo aumento de temperatura no sistema.

Figura 31 – Curvas de tensão interfacial salmoura/óleo a 55°C contendo nanopartículas com e sem modificação tratadas ou não com SDS.

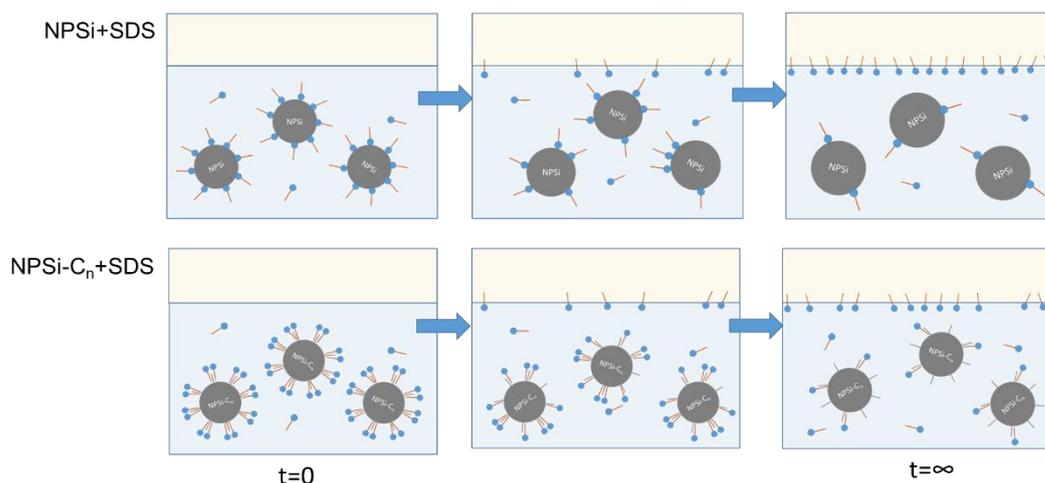


Fonte: O Autor, 2018

Em resumo, embora as NPSi tenham apresentado uma dessorção total do surfactante na interface salmoura/óleo, as mesmas também não foram capazes de retê-lo quando dispersas em meio aquoso, o que contradiz o comportamento desejado para um nanocarreador. Já as nanopartículas de sílica modificadas com grupos alquila liberaram apenas parcialmente o surfactante em meio aquoso, se mantendo estáveis em salmouras, enquanto foram capazes de liberá-lo em

contato do fluido com o óleo. O comportamento mais relevante foi o das nanopartículas modificadas com  $C_{16}$  à temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$ , as quais atingiram valores de tensão iguais aos da solução de surfactante.

Figura 32 – Ilustração do processo de adsorção na interface salmoura/óleo de suspensões de nanopartículas de sílica sem modificação (NPSi) e modificadas com alcóxissilanos (NPSi- $C_n$ ) tratadas com SDS



Fonte: O Autor, 2018

#### 4.4. Estabilidade de Emulsões

Por fim, foi avaliado o comportamento dos sistemas obtidos na formação de emulsões utilizando-se as dispersões em salmoura e dois tipos de fase orgânica contendo hidrocarbonetos típicos do petróleo (decano e heptano), nas temperaturas de  $25^{\circ}\text{C}$  e  $55^{\circ}\text{C}$ .

Em um primeiro momento buscou-se avaliar o efeito da temperatura sobre a estabilidade das emulsões geradas. Sendo assim, foi considerada como referência o cenário em que as amostras de nanopartículas tratadas com SDS foram submetidas a ensaios com água do mar artificial a  $25^{\circ}\text{C}$  e a fase orgânica composta por decano como óleo típico modelo do petróleo (Tabela 7). Os dados obtidos com as medições ao longo do tempo encontram-se disponibilizados no Anexo 0 (Figura 39, Figura 40 e Figura 41).

Conforme exposto, a emulsão contendo apenas as nanopartículas de sílica não modificadas apresentou baixa estabilidade, visto que após 30 min de monitoramento praticamente não havia emulsão, sendo que o volume da fase emulsionada foi de apenas 3 mL.

As emulsões contendo as nanopartículas de sílica modificadas não tratadas com SDS apresentaram melhor comportamento que as com nanopartículas sem modificação, estabilizando melhor as emulsões geradas, haja vista os volumes emulsionados ao fim de 30 min, de 38 mL e 40 mL para as emulsões com NPSi-C<sub>8</sub> e NPSi-C<sub>16</sub>, respectivamente. Para estes foram geradas emulsões do tipo água em óleo, semelhantes às obtidas com os ensaios realizados apenas com surfactante SDS.

Tabela 7 – Volume da fase emulsionada, em mL, após período de monitoramento (30 min) durante ensaios de miscibilidade de salmoura em decano e heptano, a 25 e 55°C

	Volume emulsionado (mL)		
	Decano		Heptano
	25°C	55°C	55°C
<b>NPSi</b>	3 ± 1	< 1	< 1
<b>NPSi-C<sub>8</sub></b>	38 ± 1	26 ± 1	22 ± 1
<b>NPSi-C<sub>16</sub></b>	40 ± 1	33 ± 1	38 ± 1
<b>NPSi+SDS</b>	41 ± 1	40 ± 1	39 ± 1
<b>NPSi-C<sub>8</sub>+SDS</b>	40 ± 1	40 ± 1	39 ± 1
<b>NPSi-C<sub>16</sub>+SDS</b>	40 ± 1	40 ± 1	40 ± 1
<b>SDS</b>	40 ± 1	40 ± 1	40 ± 1

Fonte: O Autor, 2018

No entanto, o que mais chama atenção é o comportamento observado nos sistemas onde as nanopartículas foram tratadas com SDS. Nota-se que independentemente do tipo de nanopartícula empregado, todos apresentam comportamento de estabilização das emulsões geradas semelhantes ao do sistema com SDS isoladamente. Ao cabo de 30 min de monitoramento, nota-se a presença de uma fase emulsionada do tipo água em óleo.

Os resultados obtidos a uma maior temperatura (55°C), mantendo-se constantes todas as demais condições, mostraram um comportamento similar ao exibido no ensaio a 25°C para os sistemas contendo as nanopartículas de sílica sem modificação, onde a emulsão gerada deixa de existir ao fim do monitoramento, com volume inferior a 1 mL. As nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>8</sub> e C<sub>16</sub> sem tratamento com SDS apresentaram uma redução do volume emulsionado ao fim de 30 min com o aumento da temperatura (redução de 12 mL da fase emulsionada com NPSi-C<sub>8</sub> e 7 mL da emulsão com NPSi-C<sub>16</sub>).

No entanto, ainda a 55°C, todos os sistemas contendo as nanopartículas tratadas com SDS voltaram a apresentar comportamento similar ao exibido pelo sistema contendo o surfactante SDS isoladamente, sem haver variação no volume emulsionado (40 mL) com o aumento da temperatura.

A partir destes resultados, tem-se que as nanopartículas modificadas, mesmo não tratadas com SDS, possuem a capacidade de estabilizar as emulsões geradas, diferentemente da NPSi. Ao serem tratadas com SDS, o surfactante passa a dominar sobre o processo de estabilização e, dentro do intervalo monitorado, permite que todas as NPs apresentem o mesmo desempenho observado no ensaio com o surfactante. Como o processo de coalescência das gotículas na emulsão é governado pelo processo difusivo, tem-se que o aumento da temperatura aumenta a difusividade das gotículas, aumentando a coalescência.

Por fim, foi avaliado o efeito do tipo de fase orgânica sobre a estabilidade da fase emulsionada a 55°C, utilizando-se um óleo mais leve (heptano), mais próximo do óleo do Pré-Sal. Os resultados obtidos confirmam as tendências já observadas no comportamento exibido pelas NPs modificadas e não modificadas, isoladamente ou tratadas com o surfactante SDS. Percebe-se que mais uma vez as nanopartículas de sílica exibem péssima capacidade de estabilização da emulsão formada, com volume emulsionado inferior a 1 mL após 30 min.

A emulsão contendo a nanopartícula de sílica modificada com C<sub>8</sub> apresenta uma pequena redução no volume da fase emulsionada, com um volume de 4 mL ao fim de 30 min, quando comparado com o resultado do mesmo ensaio realizado com decano. Com a emulsão estabilizada com a NPSi-C<sub>16</sub> o efeito observado é inverso, em heptano houve maior estabilidade da emulsão, visto que o volume da fase emulsionada foi 5 mL maior que o do mesmo ensaio realizado quando a fase orgânica era decano. De todo modo, as NPSi-C<sub>16</sub> exibiram resultado similar ao das nanopartículas de sílica com e sem modificação tratadas com SDS bem como ao do ensaio realizado apenas na presença do surfactante, dentro dos limites do erro experimental.

Comparativamente, nota-se que a alteração da fase orgânica tem influência em maior grau nos ensaios onde foram adicionadas apenas as nanopartículas não tratadas com SDS, as emulsões com as NPSi-C<sub>8</sub> são afetadas negativamente com a redução da cadeia hidrocarbônica enquanto que as contendo as NPSi-C<sub>16</sub> têm sua capacidade de manter estável a emulsão gerada aumentada, equiparando-se às emulsões com as nanopartículas tratadas com o surfactante e as contendo apenas o próprio surfactante. Por fim, nota-se que nas emulsões contendo as

nanopartículas tratadas com SDS não foi observado qualquer alteração no comportamento das fases quando com a alteração do tipo de óleo utilizado, dentro do intervalo de monitoramento considerado.

#### 4.4.1. Análise de Dependência de Variáveis Sobre a Estabilidade de Emulsões

A análise de variância foi realizada apenas para os sistemas contendo as nanopartículas de sílica tratadas com SDS. Portanto, após a aplicação do método ANOVA para o sistema com as NPSi+SDS, percebe-se que o volume da fase emulsionada é intimamente influenciado pela interação combinada ocasionada pela salinidade e pelo tipo de óleo utilizado (#C). Para tal análise o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de aproximadamente 86%. Tendo em vista a dificuldade da análise de correlacionar 4 parâmetros diferentes de modo a atenderem às configurações iniciais de intervalo de confiança e grau de significância, o valor de  $R^2$  pode ser considerado satisfatório.

Uma das formas de se representar a dependência das variáveis de interesse com os parâmetros avaliados é por meio do gráfico de Pareto (Figura 33), onde são ilustradas as interações entre parâmetros e os seus respectivos graus de significância. Desta forma, percebe-se que a interação combinada entre salinidade e comprimento da cadeia carbônica é o parâmetro que exerce influência representativa sobre a variável volume emulsionado, ou seja, acima do grau de significância.

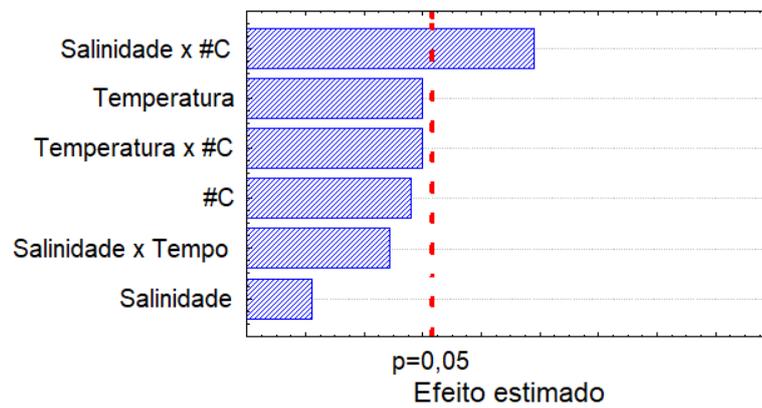
Por meio do ajuste alcançado, tem-se a curva de nível obtida ao se alterar as duas principais variáveis, salinidade e tipo de óleo, quando a temperatura é equivalente a 55°C e o tempo de monitoramento igual a 30 min (Figura 34).

Nota-se, portanto, que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica maior a influência da salinidade sobre a estabilidade da fase emulsionada, uma vez que em água deionizada o volume estabilizado da emulsão água em decano é inferior ao volume da emulsão água em heptano. Porém, em salmoura com composição análoga à da água do mar nota-se que tal comportamento se inverte e as nanopartículas de sílica passam a estabilizar melhor as emulsões contendo decano como óleo.

Em análise similar realizada com as nanopartículas de sílica modificadas com  $C_8$  tratadas com SDS, percebe-se que o volume emulsionado neste caso é influenciado diretamente pelos parâmetros salinidade em combinação com a temperatura, pela ação isolada da temperatura, pela influência combinado da

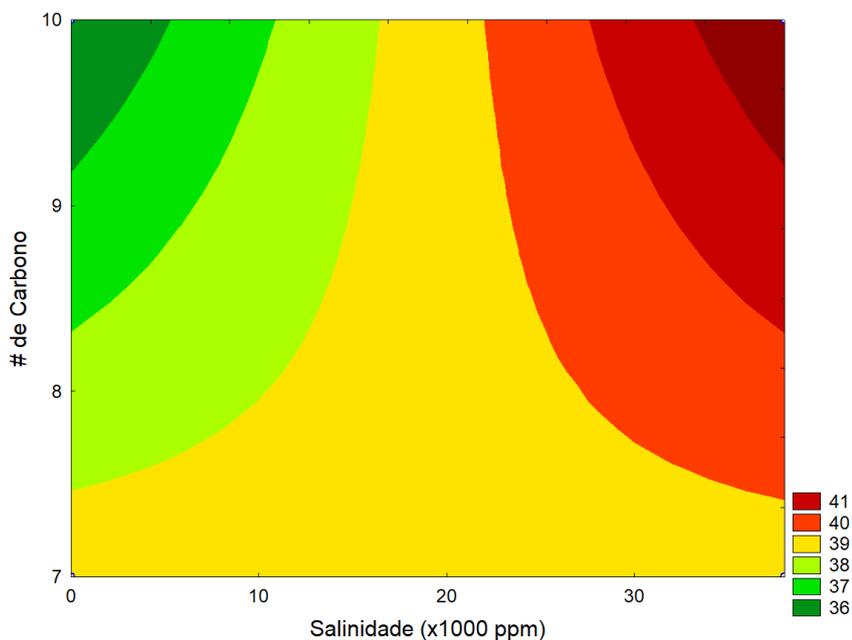
salinidade e do tipo de óleo e, por fim, por ação isolada da salinidade. O grau de correlação obtido para esta avaliação foi superior a 92%, ou seja, tal modelo de representação possui um bom ajuste com os dados experimentais (Figura 35).

Figura 33 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões



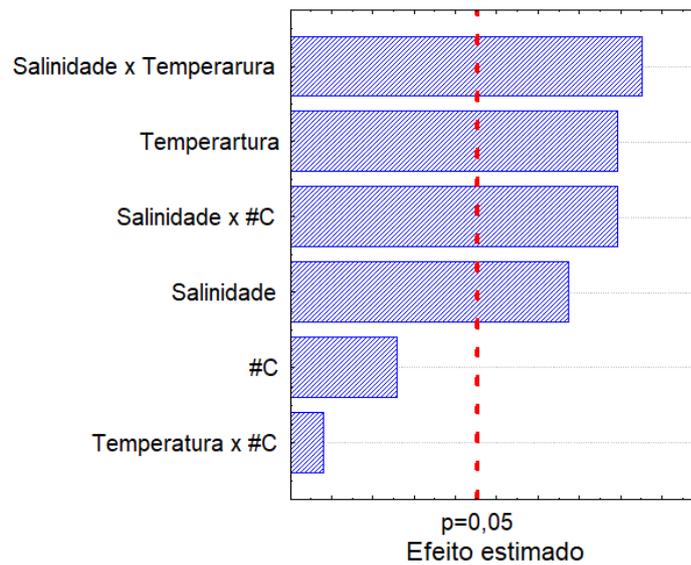
Fonte: O Autor, 2018

Figura 34 – Curva de nível para delineamento do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica tratadas com SDS em 30 min a 55°C



Fonte: O Autor, 2018

Figura 35 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>8</sub> tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões

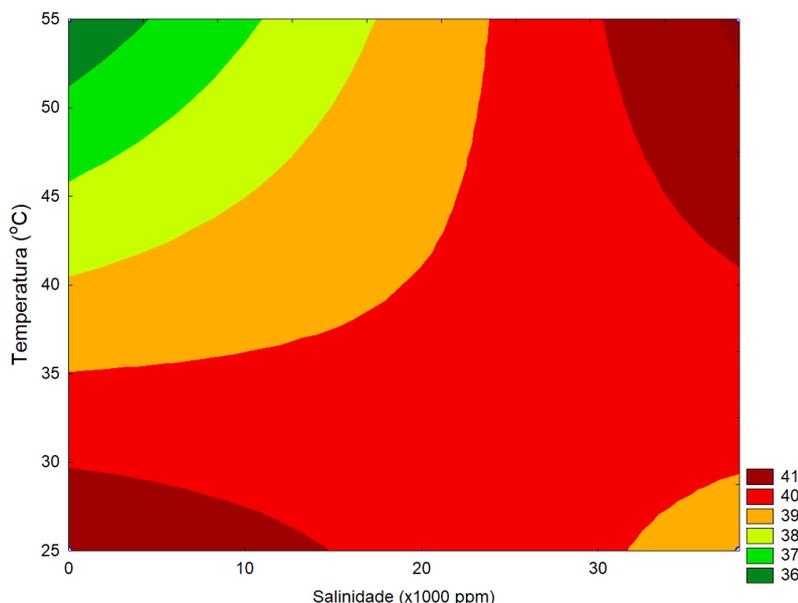


Fonte: O Autor, 2018

Com isso, foi gerada uma curva de nível (Figura 36) que demonstra a variação do volume da fase emulsionada em função da temperatura e da salinidade quando fixada a condição de tempo em 30 min e a composição do óleo como decano. Percebe-se que existem dois pontos de máxima estabilidade para as nanopartículas nestas condições, que ocorre quando existe baixa temperatura e baixa salinidade e quando existe alta temperatura e alta salinidade e ao passo que a temperatura aumenta, em baixa salinidade, a estabilidade da emulsão diminui. Portanto, há uma maior influência da temperatura que a salinidade para esta condição.

E, por fim, foi realizada uma análise semelhante com as nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub>. Sendo assim, com grau de correlação de aproximadamente 91%, nota-se que apenas a ação combinada da salinidade com a temperatura exercem influência significativa sobre o volume da fase emulsionada (Figura 37).

Figura 36 – Curva de nível para delineamento do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>8</sub> tratadas com SDS em 30 min com decano como fase oleosa



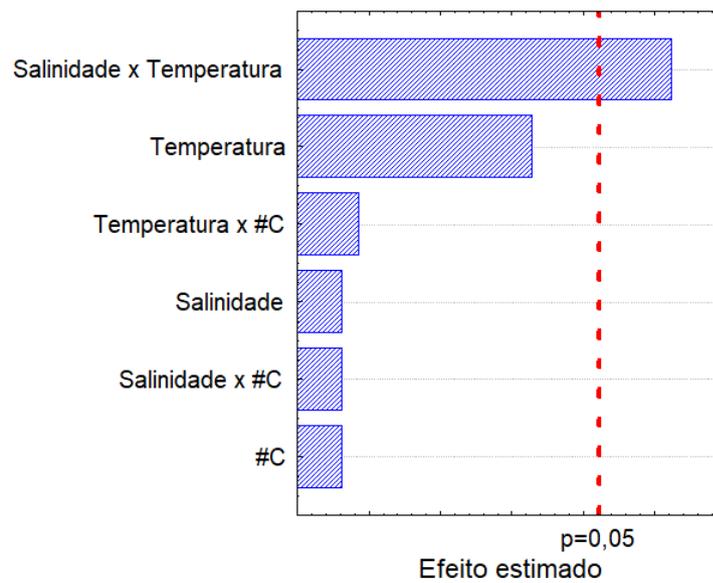
Fonte: O Autor, 2018

O que se percebe é que quando é traçado o gráfico com as curvas de nível (Figura 38) para os sistemas contendo as nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub> tratadas com SDS, e considerando um sistema contendo decano após 30 min, tem-se uma imagem similar à exibida pela NPSi-C<sub>8</sub>+SDS. Sendo assim, notam-se dois pontos de máxima estabilização após 30 min, a baixa salinidade e baixa temperatura, e a alta salinidade e a alta temperatura. Assim é possível confirmar que, nas condições analisadas, o aumento da temperatura em baixa salinidade possui grande influência sobre o volume emulsionado, enquanto que em concentração de sal igual a 38.000 ppm o aumento da temperatura não causa grande variação.

Logo, com esta análise estatística foi possível estabelecer o grau de significância dos parâmetros variados neste estudo e como tais variações impactam na estabilidade das emulsões. De modo geral, os ensaios de estabilidade de emulsão permitiram concluir que dentro do intervalo de monitoramento de 30 min os sistemas contendo apenas nanopartículas modificadas apresentam atividade na estabilização de emulsões, podendo até serem utilizadas para a estabilização de emulsões do tipo *pickering*, em que as gotículas presentes na emulsão são estabilizadas pela presença de partículas dispersas adsorvidas na interface apenas. O desempenho, porém, em muitos dos casos foi inferior ao observado no sistema de controle, onde havia apenas o

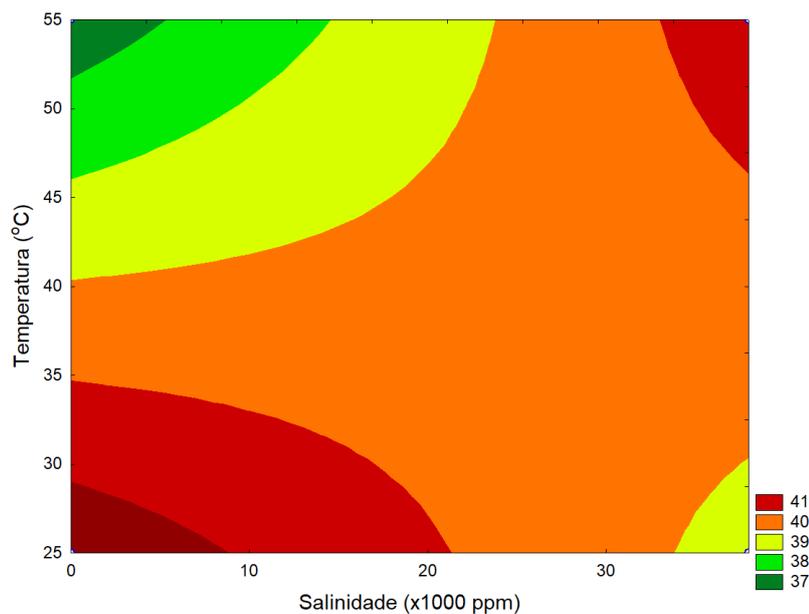
surfactante. Para os sistemas contendo as nanopartículas tratadas com o surfactante SDS, estes sim exibiram comportamento idêntico ao exposto pelo controle dentro da faixa de monitoramento de 30 min.

Figura 37 – Diagrama de Pareto após análise de variância para amostras de nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub> tratadas com SDS em ensaio de estabilidade de emulsões



Fonte: O Autor, 2018

Figura 38 – Curva de nível para delimitação do volume emulsionado de sistemas de nanopartículas de sílica modificadas com C<sub>16</sub> tratadas com SDS em 30 min com decano como fase oleosa



Fonte: O Autor, 2018

Desta forma, dentro do intervalo de monitoramento considerado, as nanopartículas modificadas não exercem influência negativa na estabilização da emulsão formada, não afetando a eficiência do surfactante estudado. O comportamento observado nos ensaios de miscibilidade para as nanopartículas de sílica modificadas corrobora com o que é esperado para um nanocarreador, pois ao liberar o surfactante na interface salmoura/óleo, passa a não interferir na dinâmica de estabilização da emulsão gerada.

## 5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- A estratégia de silanizar a superfície das nanopartículas de sílica para aumentar a eficiência do processo de adsorção de surfactantes aniônicos foi bem-sucedida, pois a capacidade de adsorção das nanopartículas modificadas em água deionizada duplicou, enquanto que em água do mar artificial esta capacidade foi 11x maior quando comparadas às nanopartículas sem modificação;
- A modificação superficial das nanopartículas de sílica com grupos alquila inibiu a perda de surfactante por adsorção destas moléculas sobre a superfície de rochas areníticas. Em ensaio de adsorção dinâmica em meio poroso não consolidado as NPSi-C<sub>16</sub> reduziram em 43% a perda de moléculas de surfactante, as NPSi-C<sub>8</sub> preveniram a perda de 35% do material injetado, enquanto que as NPSi evitaram a adsorção de menos de 10% do tensoativo;
- Esta capacidade apresentada pelas nanopartículas modificadas em inibir a adsorção sobre a rocha deve-se ao fato destes materiais possuírem maior capacidade de retenção do SDS em meio aquoso que a NPSi, observado nos ensaios de liberação. Após tratadas com SDS as nanopartículas funcionalizadas exibiram redução da tensão superficial inferior à apresentada pela sílica sem modificação, apontando esta maior capacidade de retenção das moléculas de surfactante adsorvidas em sua superfície, quando dispersas em fluidos aquosos;
- As nanopartículas funcionalizadas possuem boa capacidade de liberar o surfactante adsorvido na interface água-óleo, o que foi confirmado a partir dos ensaios de tensão interfacial. Esta liberação torna-se mais eficiente ao

passo que a temperatura aumenta, aproximando-se do valor de tensão interfacial registrado no ensaio contendo apenas o surfactante (SDS);

- Os resultados obtidos nos ensaios de comportamento de fase indicam que os nanocarreadores baseados no uso de nanopartículas de sílica modificada não irão interferir na estabilidade das emulsões que se formarão no interior dos poros após o contato entre o óleo confinado e o fluido injetado. Os nanocarreadores obtidos neste trabalho apresentaram ao fim do tempo de monitoramento o mesmo comportamento apresentado pelo ensaio de controle com apenas o surfactante;
- A análise de variância permitiu concluir que as NPSi-C<sub>16</sub> tratadas com SDS possuem menor influência das variáveis avaliadas (temperatura, salinidade e teor de carbono da fase orgânica) na estabilização da emulsão formada, enquanto que a estabilidade dos sistemas contendo NPSi-C<sub>8</sub> tratadas com SDS é afetada em maior grau por todas as variáveis analisadas neste trabalho,
- Por fim, conclui-se que as nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos alquila apresentaram as características necessárias para serem utilizadas como nanocarreadores de surfactante, pois possuem alta capacidade adsortiva, realizam eficientemente o transporte do tensoativo em meio aquoso, inibindo a perda por adsorção na rocha, liberam o material retido ao entrar em contato com o óleo além de não alterarem o comportamento de fases nos sistemas fluido/surfactante/óleo.
- Como sugestões para trabalhos futuros, estão:
  - Realização de ensaios em meio poroso não consolidado com suspensões das nanopartículas em meio salino para avaliar as perdas por adsorção na superfície da rocha nestas condições;
  - Realização de ensaios em meio poroso consolidado (*coreflooding*) simulando condições de temperatura, pressão e salinidade similares às de reservatórios petrolíferos;
  - Avaliação da interação entre as nanopartículas de sílica modificadas com outros surfactantes aniônicos utilizados em EOR bem como estudar a interação com surfactantes aniônicos, não iônicos e *zwitteriônicos*,

- Realizar estudo de viabilidade econômica comparando os gastos com a injeção de altas concentrações de surfactante com a utilização de nanopartículas modificadas e sem modificação.

## 6. Referências bibliográficas

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces** *Journal of The Electrochemical Society*, 1977. Disponível em: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2133374>>

AL-SABAGH, A. M. et al. Inhibition of mild steel corrosion and calcium sulfate formation in highly saline synthetic water by a newly synthesized anionic carboxylated surfactant. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2018.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced oil recovery: An update review. **Energies**, v. 3, n. 9, p. 1529–1575, 2010.

ASTM. **Standard Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water**. Disponível em: <[https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?D665+14e1](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?D665+14e1)>. Acesso em: 12 dez. 2018.

AYDOĞAN, C.; EL RASSI, Z. Monolithic stationary phases with incorporated fumed silica nanoparticles. Part I. Polymethacrylate-based monolithic column with incorporated bare fumed silica nanoparticles for hydrophilic interaction liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1445, p. 55–61, maio 2016.

BARBOUCHE, M. et al. Synthesis and characterization of 3C-SiC by rapid silica carbothermal reduction. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 91, n. 1–4, p. 1339–1345, 6 jul. 2017.

BARRANCO, L. M. D. **Nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amônio e polímeros aniônicos para estabilização de emulsões Pickering contendo repelente de insetos**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2018.

BELEÑO, L. M. . **Nanopartículas de Sílica Híbridas para Estabilização de Dispersões Bifásicas**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2017.

BUSZEWSKI, B. et al. Determination of accessible silanols groups on silica gel surfaces using microcalorimetric measurements. **Journal of Chromatography A**, v. 1232, p. 43–46, abr. 2012.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. 1. ed. Berlim: Wiley-VHC, 2003.

CHERAGHIAN, G.; HENDRANINGRAT, L. A review on applications of nanotechnology in the enhanced oil recovery part B: effects of nanoparticles on flooding. **International Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2016.

CHISTYAKOV, B. E. 6. Theory and practical application aspects of surfactants. In: **Surfactants Chemistry, Interfacial Properties, Applications**. Amsterdam: Elsevier B.V., 2001. p. 511–618.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. Natal: UFRN, 2007.

CVIJOVIĆ, Z. et al. Application of ANOVA method to precipitation behaviour studies. **Materials Science and Engineering A**, v. 397, n. 1–2, p. 195–203, 2005.

DAŃBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DE MONREDON-SENANI, S. et al. Covalent grafting of organoalkoxysilanes on silica surfaces in water-rich medium as evidenced by <sup>29</sup>Si NMR. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 152–157, 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanço Energético Nacional 2018: Relatório Síntese: ano base 2017**, 2018.

ERDEM, A. et al. Synthesis of aminopropyl triethoxysilane-functionalized

silica and its application in speciation studies of vanadium(IV) and vanadium(V). **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 76–85, 2011.

GOKSU, E. I. et al. Silica xerogel/aerogel-supported lipid bilayers: Consequences of surface corrugation. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes**, v. 1798, n. 4, p. 719–729, abr. 2010.

GREEN, D. W.; WILLHITE, P. **Enhanced Oil Recovery**. 1. ed. Richardson: SPE, 1998.

GURGEL, A. et al. Brazilian Journal of Petroleum and Gas a Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 2, p. 83–95, 2008.

HU, W. et al. Preparation of hydrophobic silica aerogel with kaolin dried at ambient pressure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 501, p. 83–91, jul. 2016.

JACÓWSKA, M.; BOCIAN, S.; BUSZEWSKI, B. Dendrimer modified silica gel for anion exchange chromatography: synthesis, characterization and application. **The Analyst**, v. 137, n. 19, p. 4610, 2012.

KEPPEL, G.; ZEDECK, S. **Data analysis for research designs : analysis-of-variance and multiple regression/correlation approaches**. Nova York: W H Freeman, 1989.

KIANI, M. et al. **Pilot Testing Issues of Chemical EOR in Large Fractured Carbonate Reservoirs**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. **Anais...Society of Petroleum Engineers**, 4 abr. 2011Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/146840-MS>>

KUMAR, S.; ASWAL, V. K. Tuning of nanoparticle-surfactant interactions in aqueous system. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 23, n. 3, 2011.

LI, K. et al. Static Adsorption and Retention of Viscoelastic Surfactant in Porous Media: EOR Implication. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 11, p. 9089–9096, 2016.

LI, T. Weight adjustment in calculating surface ligand coverage or density for chromatographic bonded phases. **Journal of Chromatography A**, v. 1035, n. 1, p. 151–152, abr. 2004.

LI, Y. et al. Investigation of Spontaneous Imbibition by Using a Surfactant-Free Active Silica Water-Based Nanofluid for Enhanced Oil Recovery. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 287–293, 2018a.

LI, Y. et al. The second critical capillary number for chemical flooding in low permeability reservoirs: Experimental and numerical investigations. **Chemical Engineering Science**, p. 1–12, 2018b.

LU, J.; WEERASOORIYA, U. P.; POPE, G. A. Investigation of gravity-stable surfactant floods. **Fuel**, v. 124, p. 76–84, maio 2014.

MAIA, C. E. . **Estudo da Adsorção e Dessorção de Misturas de Surfactantes (CTAB e NF10) em Nanopartículas de Sílica para Aplicação em Recuperação Avançada de Petróleo**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2013.

MEDINA, C. R.; MASTALERZ, M.; RUPP, J. A. Characterization of porosity and pore-size distribution using multiple analytical tools: Implications for carbonate reservoir characterization in geologic storage of CO<sub>2</sub>. **Environmental Geosciences**, v. 24, n. 1, p. 51–72, 2017.

MEZZOMO, C. C. **Otimização de estratégias de recuperação para campos de petróleo**. Campinas: Unicamp, 2001.

MILLER, R.; MAKIEVSKI, A. V.; FAINERMAN, V. B. **Dynamics of adsorption from solutions**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.

NAZAR, M. F.; SHAH, S. S.; KHOSA, M. A. Microemulsions in enhanced oil recovery: A review. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, n. 13, p. 1353–1365, 2011.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, 2017.

NELSON, P. H. Pore-throat sizes in sandstones, tight sandstones, and shales. **AAPG Bulletin**, v. 93, n. 3, p. 329–340, 2009.

NELSON, R. C. Application of surfactants in the petroleum industry. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 59, n. 10, p. 823A–826A, 1982.

NI, L. et al. Photoinduced synthesis and ordering of lamellar n-alkylsiloxane films. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 2, p. 643–652, 2012.

PAL, S. et al. Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives. **Petroleum Science**, v. 15, n. 1, p. 77–102, 2018.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. 1. ed. Londres: Wiley & Sons, 2004. v. 1

PLETNEV, M. Y. Chemistry of surfactants. **Surfactants Chemistry, Interfacial Properties, Applications**, v. 13, n. C, p. 1–97, 2001.

PUJARI, S. P. et al. Covalent surface modification of oxide surfaces. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 25, p. 6322–6356, 2014.

RAFFA, P.; BROEKHUIS, A. A.; PICCHIONI, F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 145, p. 723–733, 2016.

ROMERO-ZERÓN, L. B.; KITTISRISAWAI, S. Evaluation of a surfactant carrier for the effective propagation and target release of surfactants within porous media during enhanced oil recovery. Part I: Dynamic adsorption study. **Fuel**, v. 148, p. 238–245, 2015.

ROMERO, O. J.; PEREIRA, F. R. Modelagem computacional da injeção de dióxido de carbono como método de recuperação de petróleo. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 10, n. 1, p. 10–23, 2014.

ROSEN, M. J. Relationship of structure to properties in surfactants. III. Adsorption at the solid-liquid interface from aqueous solution. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 52, n. 11, p. 431–435, 1975.

SANDOVAL, J. E. Equation for calculating surface coverage from end-capping of chromatographic bonded phases. **Journal of Chromatography A**, v. 852, n. 2, p. 375–381, ago. 1999.

SANTOS, T. C. DOS; RONCONI, C. M. CO<sub>2</sub> Capture in Hybrid Materials. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014.

SCHULZ, G.; BRAUN, M.; GEISSLER, H. Contributions to the structural and chemical composition of plasma-chemically synthesized silica powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 183, n. 1–2, p. 31–38, 1995.

SCHWUGER, M.-J.; STICKDORN, K.; SCHOMAECKER, R. Microemulsions in Technical Processes. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 4, p. 849–864, jun. 1995.

SHAMSIJAZEYI, H.; VERDUZCO, R.; HIRASAKI, G. J. Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 453, n. 1, p. 168–175, 2014.

SHARMA, H. et al. SPE-190232-MS Novel Surfactants without Hydrocarbon Chains for Chemical EOR. 2018.

SHENG, J. J. Status of surfactant EOR technology. **Petroleum**, v. 1, n. 2, p. 97–105, jun. 2015.

SHENG, J. J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 159, n. February, p. 654–665, 2017.

SINDORF, D. W.; MACIEL, G. E. Solid-State NMR Studies of the Reactions of Silica Surfaces with Polyfunctional Chloromethylsilanes and Ethoxymethylsilanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 12, p. 3767–3776, 1983.

SOARES, A. P. J. **Aplicação de Microemulsão na Recuperação de Petróleo de Reservatórios Carbonáticos**. Natal: UFRN, 2012.

SOMASUNDARAN, P.; HUANG, L. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 88, n. 1–2, p. 179–208, 2000.

SON, H. A. et al. The potential applications in oil recovery with silica nanoparticle and polyvinyl alcohol stabilized emulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 126, p. 152–161, 2015.

SUDHOLTER, E. J. R. et al. Solid-State Silicon-29 and Carbon-13 NMR Spectroscopy Using Cross-Polarization and Magic-Angle-Spinning Techniques to Characterize 3-Chloropropyl and 3-Aminopropyl-Modified Silica Gels. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 103, n. 2, p. 554–560, 1985.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A. **Fundamento de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TOLEDO, M. **Basics of Titration**. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 2017.

VANKAN, J. M. J. et al. On the nature of chemical binding of organic silanes to water-free silica surfaces: A high-resolution solid-state NMR spectroscopic study. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 126, n. 2, p. 604–609, 1988.

VANSANT, E. F.; VAN DER VOORT, P.; VRACKEN, K. C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 1995.

VIDAL, A. et al. Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I - Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage. **Chromatographia**, v. 23, n. 2, p. 121–128, 1987.

VISINTIN, P. M. et al. Chemical Functionalization of Silica and Alumina Particles for Dispersion in Carbon Dioxide. **Langmuir**, v. 21, n. 11, p. 4816–4823, maio 2005.

WU, Y. et al. Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 47, n. 3, p. 152–161, maio 2010.

YANG, Z. et al. Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 209–216, jul. 2016.

YILDIRIM, A. et al. Stable Encapsulation of Air in Mesoporous Silica Nanoparticles: Fluorocarbon-Free Nanoscale Ultrasound Contrast Agents. **Advanced Healthcare Materials**, v. 5, n. 11, p. 1290–1298, 2016.

YONG, W. Y. D. et al. One-pot synthesis of surface functionalized spherical silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 460, p. 151–157, 2014.

YOUSSIF, M. I. et al. Silica nanofluid flooding for enhanced oil recovery in sandstone rocks. **Egyptian Journal of Petroleum**, p. 6–11, 2018.

YUAN, B.; WOOD, D. A. A comprehensive review of formation damage during enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 287–299, ago. 2018.

ZARGARTALEBI, M.; KHARRAT, R.; BARATI, N. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. **Fuel**, v. 143, p. 21–27, 2015.

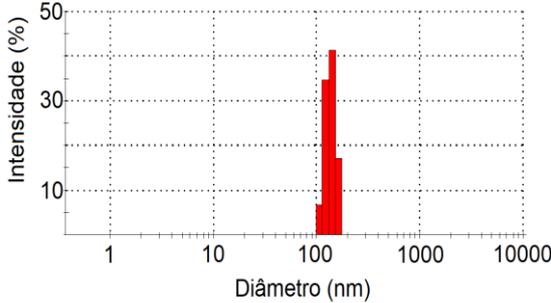
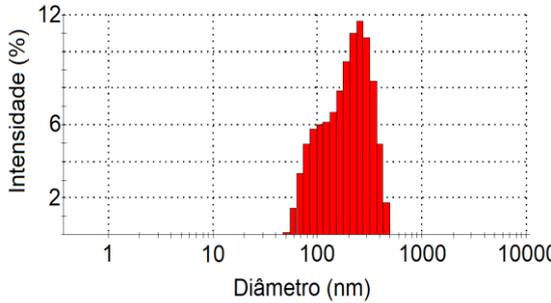
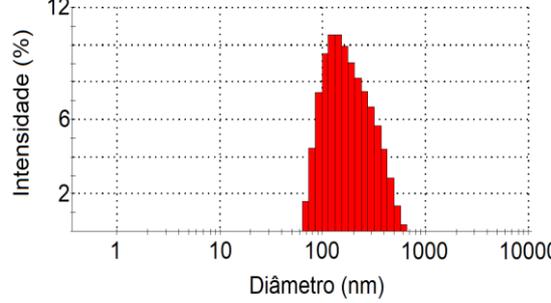
ZENDEHBOUDI, S. et al. Experimental study on adsorption of a new surfactant onto carbonate reservoir samples-application to EOR. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 8, p. 1439–1449, 2013.

ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 1–38, 2000.

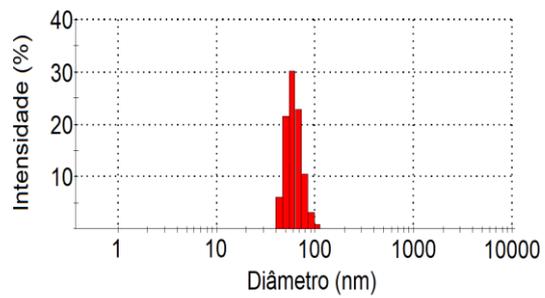
## 7. Anexos

### 7.1. Distribuição de Tamanho de Partículas

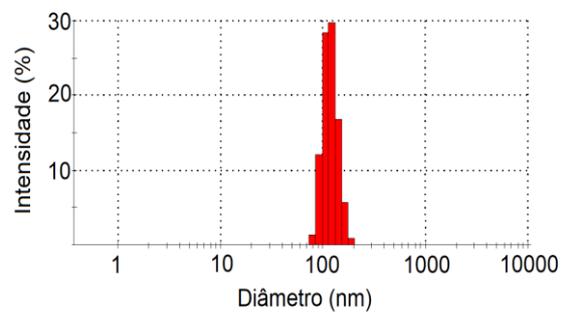
Tabela 8 - Distribuição do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas de sílica não modificadas e modificadas com alcoxilanos dispersas em água deionizada e em solução 10 mmol L<sup>-1</sup> de SDS a 25°C

Nanopartículas	Diâmetro Médio (nm)	Potencial Zeta (mV)	Distribuição
NPSi	143 ± 5	-29,5 ± 0,3	
NPSi-C8	206 ± 3	-20,7 ± 0,6	
NPSi-C16	200 ± 2	-22,7 ± 0,2	

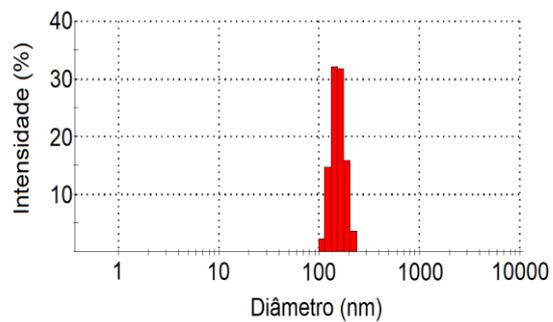
**NPSi+SDS**       $87 \pm 6$        $-25,0 \pm 0,5$



**NPSi-C8+SDS**       $134 \pm 8$        $-31,4 \pm 0,2$

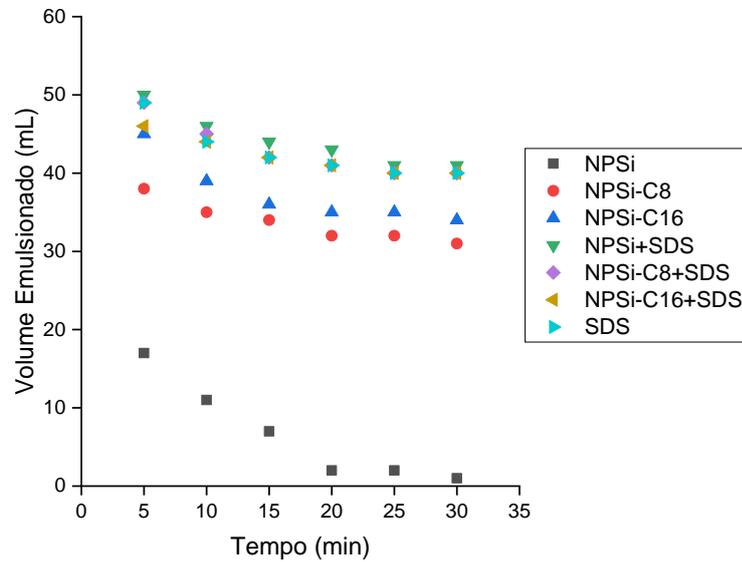


**NPSi-C16+SDS**       $180 \pm 18$        $-33,4 \pm 0,3$



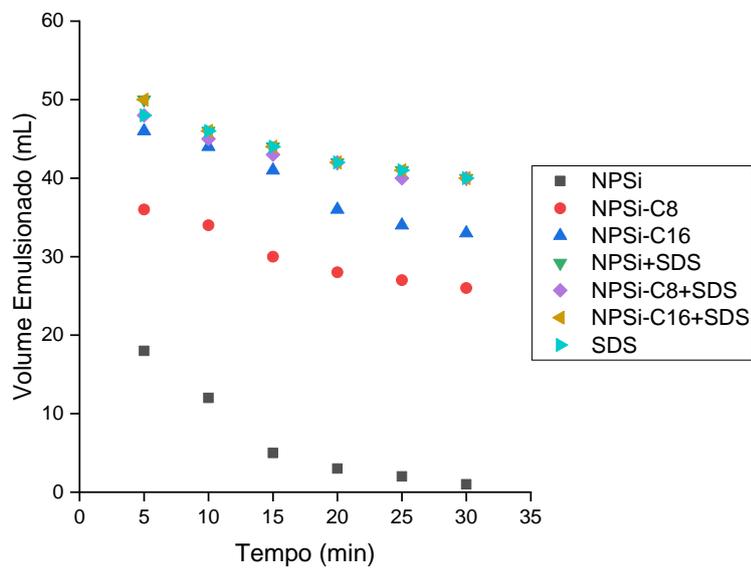
## 7.2. Ensaios de Miscibilidade

Figura 39 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e decano na temperatura de 25°C



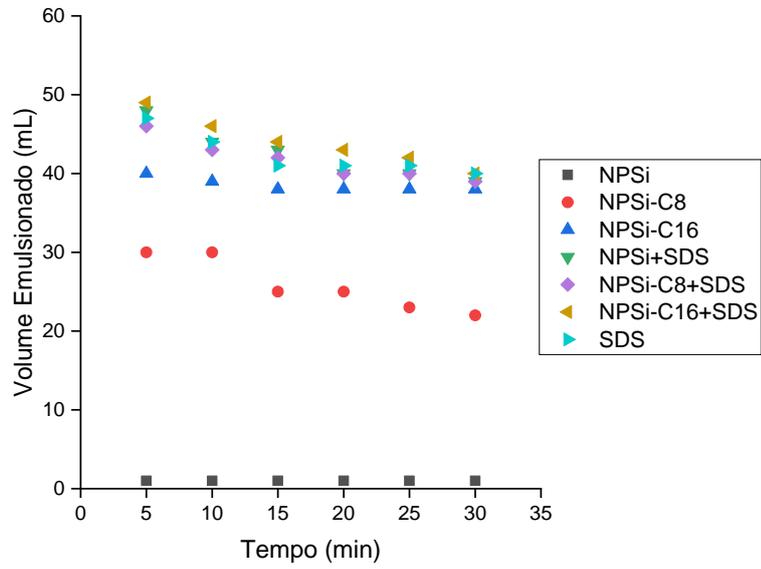
Fonte: O Autor, 2018

Figura 40 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e decano na temperatura de 55°C



Fonte: O Autor, 2018

Figura 41 – Comportamento de fases através do volume emulsionado em sistema contendo nanopartículas de sílica e SDS em água do mar artificial e heptano na temperatura de 55°C



Fonte: O Autor, 2018